

**Université Bordeaux 1**  
Observatoire Aquitain des Sciences de l'Univers  
Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux (UMR 5804)

# **HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES**

Ecole doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur

Spécialité Astronomie et Astrophysique

*présentée le 23 janvier 2008 par*

Monsieur Michel DOBRIJEVIC

**Contributions à l'étude de l'origine et de l'évolution  
de la matière organique dans le Système solaire**

devant la commission constituée de :

Thérèse Encrenaz	rapporteur
François Raulin	rapporteur
Pascal Pernot	rapporteur
Odile Dutuit	examineur
Philippe Moretto	examineur
Jean-Pierre Lebreton	examineur
Auguste Commeyras	invité



# Remerciements

Je remercie chaleureusement Thérèse Encrenaz, François Raulin et Pascal Pernot d'avoir accepté d'être rapporteur de cette Habilitation à Diriger les Recherches (HDR), ainsi que Odile Dutuit, Jean-Pierre Lebreton, Philippe Moretto et Auguste Commeyras d'avoir participé au jury et évalué ce travail pluridisciplinaire. Ce fut un réel plaisir de réunir toutes ces personnes qui jouent un rôle important dans ma carrière de chercheur.

J'apprécie énormément les qualités humaines et scientifiques de Thérèse Encrenaz et François Raulin. Leur production scientifique a clairement influencé mon intérêt pour l'exobiologie et la recherche pluridisciplinaire. Elle m'a permis aussi de garder intact mon intérêt pour l'étude des atmosphères planétaires.

Je remercie particulièrement Auguste Commeyras qui m'a entraîné dans l'étude de son "moteur moléculaire" de la Terre primitive (suite au colloque ISSOL'96). Il a réussi, par son enthousiasme et sa passion, à me faire découvrir et apprécier la chimie prébiotique expérimentale (ce qui n'était pas évident a priori compte tenu de mon cursus de physicien théoricien). Cette première rencontre est à l'origine des nombreux travaux pluridisciplinaires que nous avons menés pendant une dizaine d'années et qui ont débouché sur un projet novateur de biopuce spatiale. Un énorme merci à Odile Vandenabeele pour tous ces excellents moments partagés lors de nos différents projets de recherche (et nos promenades naturalistes). Son goût et ses aptitudes pour la recherche pluridisciplinaire sont incontestablement un modèle pour moi.

Je remercie Eric Hébrard, Yves Bénilan et François Raulin de m'avoir donné l'opportunité de me remettre à l'étude de l'atmosphère de Titan au travers de la thèse d'Eric. Mes travaux de recherche actuels doivent beaucoup à cette initiative ! Un grand merci à Pascal Pernot et Nathalie Carrasco. Notre groupe de recherche sur l'étude de sensibilité des modèles photochimiques a joué un rôle majeur dans mon HDR. C'est un vrai plaisir de travailler avec eux tant sur le plan humain que scientifique. Grâce à eux, me voilà maintenant lancé sur la chimie ionosphérique. J'espère que nous pousserons encore plus loin l'étude de l'atmosphère de Titan, notamment avec Odile Dutuit et ses collaborateurs. Merci à Magalie Clayes-Bruno de m'avoir entraîné dans l'étude de la méthodologie expérimentale. Cette nouvelle collaboration m'ouvre un domaine plein de potentialités pour la modélisation photochimique.

Une partie du projet biopuce doit beaucoup à Sébastien Incerti et Philippe Moretto qui me font découvrir depuis 2 ans la simulation et l'expérimentation en physique nucléaire et qui participent activement à la thèse d'Aurélien Le Postollec. Une autre partie de ce projet doit énormément à Michel Geffard qui nous fait partager depuis plusieurs années, au travers de plusieurs projets de recherche, son expertise dans la production d'anticorps. Je suis particulièrement heureux d'avoir rencontré ces personnes ouvertes et extrêmement compétentes et de pouvoir ainsi participer à ces projets pluridisciplinaires. Je n'ose même pas imaginer où cela va m'amener dans les prochaines années...

Petit clin d'oeil à Jean-Pierre Lebreton qui a une place importante dans mes souvenirs de jeune étudiant de maîtrise débutant dans la recherche. Je le revois faisant l'introduction, avec un enthousiasme communicatif, de la première conférence scientifique à laquelle j'ai assisté ("Sym-

posium on Titan", Toulouse, 1991).

Le métier d'enseignant-chercheur n'est pas de tout repos. Je remercie donc l'Université Bordeaux 1 et le CNRS de m'avoir octroyé 6 mois de délégation au CNRS et 6 mois de Congé pour Recherche ou Changement Thématique. Cela m'a permis de finaliser ce manuscrit.

Je remercie tous les membres de l'équipe planétologie avec lesquels il est si enrichissant de travailler et dont j'apprécie énormément la bonne humeur permanente. Je remercie tous mes étudiants en thèse avec lesquels j'ai partagé de grands moments. Je souhaite tout particulièrement tous mes vœux de réussite et de bonheur à Thibault Cavalié et Aurélie Le Postollec.

J'ai une pensée particulière pour Jean-Paul Parisot qui fût mon directeur de thèse et qui m'a initié à la recherche et à l'enseignement. Clairement, je lui dois beaucoup et je lui dédie cette HDR.

Cette habilitation doit aussi énormément à ma compagne pour son soutien quotidien dans ce difficile et passionnant métier d'enseignant-chercheur. C'est un vrai bonheur que de vivre auprès d'elle et de notre fille!

# Prolégomènes

Cette introduction a pour objet de présenter la problématique du sujet de mon Habilitation à Diriger des Recherches ainsi que l'organisation de ce manuscrit.

## La complexification chimique dans le Système solaire

Comment la vie est-elle apparue sur la Terre ? Quelle chimie prébiotique<sup>1</sup> a permis l'émergence d'une biochimie sur la Terre ? Des processus identiques ont-ils été, ou sont-ils encore, à l'œuvre ailleurs dans le Système solaire ? D'autres voies sont-elles possibles dans des environnements différents de ceux de la Terre primitive ? Quel est le degré de complexité chimique atteint dans les différents environnements planétaires du Système solaire ?

Ces questions fondamentales servent de moteur à l'ensemble des travaux de recherche sur lesquels je travaille depuis le doctorat. En résumé, mes travaux sont orientés par des questions liées à l'**origine de la matière organique** et aux processus qui participent à sa **complexification** dans les atmosphères et à la surface des corps du Système solaire. Mon outil d'investigation privilégié est la **modélisation** mais je m'intéresse aussi à l'**observation** des planètes et à l'**analyse** des molécules organiques dans la matière extraterrestre.

## Matière organique et complexification chimique

La **matière organique** d'un échantillon (quelle que soit sa nature : fluide ou solide) représente l'ensemble des composés organiques dont est fait cet échantillon. Les composés organiques sont des molécules qui contiennent des atomes de carbone et d'hydrogène liés chimiquement de manière covalente, c'est-à-dire des composés avec des liens C-H. Ces composés peuvent aussi incorporer d'autres éléments (azote, oxygène, soufre, etc.). La capacité du carbone de former des liaisons covalentes avec lui-même permet aux composés organiques de créer une très grande diversité de molécules (sous forme de chaînes de différentes longueurs ou de cycles de différentes tailles). Les composés organiques jouent un rôle essentiel dans la chimie du vivant sur la Terre. Compte tenu des propriétés des composés organiques, on pense que toutes les formes de vie (éventuelles) dans l'Univers seraient liées à la chimie du carbone<sup>2</sup>.

On entend par **complexification chimique** d'un milieu, le phénomène par lequel les composés chimiques de ce milieu incorporent au cours du temps de plus en plus d'atomes (et d'éléments) différents, ce qui provoque une augmentation de la diversité moléculaire. La complexification sera d'autant plus efficace que la diversité et l'abondance des molécules seront importantes, et que

---

<sup>1</sup>Chimie prébiotique : chimie qui *potentiellement* a pu contribuer à l'émergence de la vie.

<sup>2</sup>Une chimie basée principalement sur le silicium, qui possède comme le carbone quatre valences, a été évoquée. Le silicium est cependant beaucoup moins abondant dans l'univers et peu de composés incorporant du silicium ont été détectés dans le milieu interstellaire.

les conditions environnementales le permettent. Ce phénomène est dit abiotique<sup>3</sup> s'il n'est pas le résultat d'une activité biologique.

## Les environnements propices à la complexification chimique

La complexification chimique a lieu, de manière efficace et durable, dans des **systèmes ouverts** qui échangent matière et énergie avec leur environnement. L'apport énergétique doit être suffisant pour casser ou modifier les molécules majoritaires présentes dans le milieu et produire des composés très réactifs. L'apport énergétique ne doit cependant pas être trop important sinon, toutes les molécules complexes produites sont aussitôt détruites. De même, l'apport de matière doit être relativement constant et suffisant pour permettre la production de grosses molécules mais il ne doit pas être trop important car il pourrait alors "étouffer" le système (par exemple en empêchant l'apport énergétique, ou en bloquant la réactivité moléculaire).

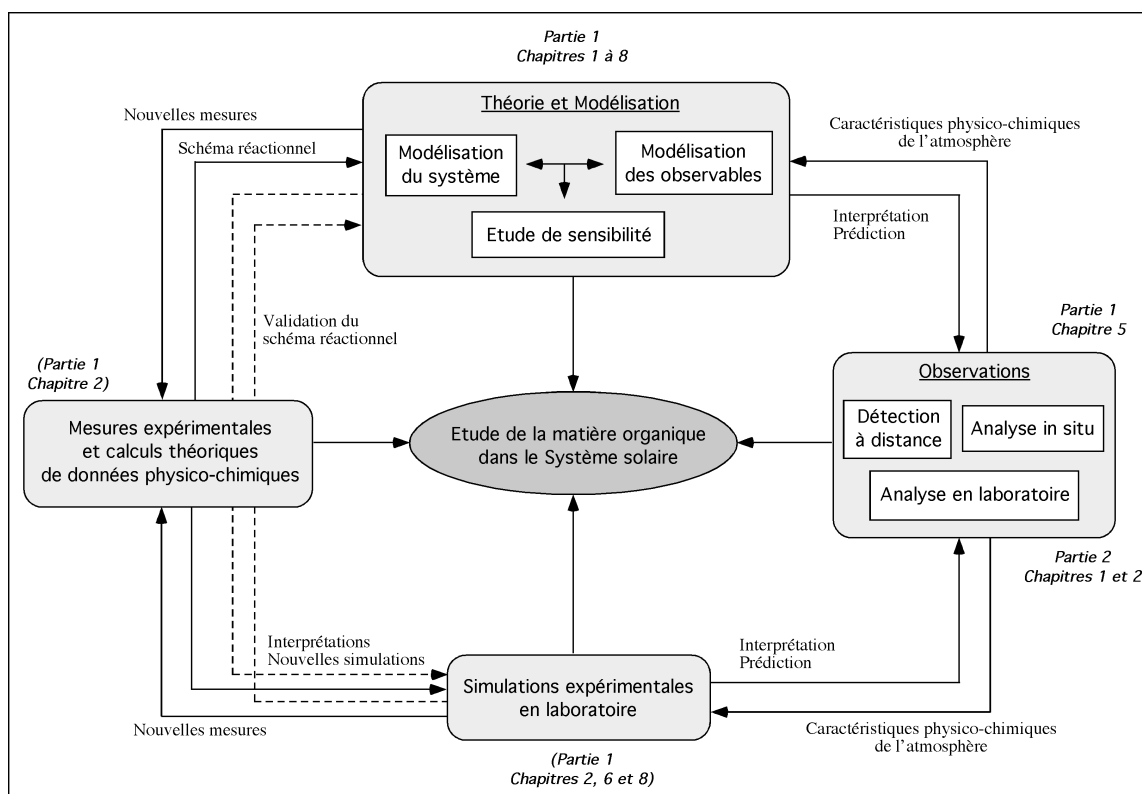
Les processus physico-chimiques abiotiques qui permettent aux composés organiques de se complexifier dans le Système solaire peuvent se dérouler dans différents types d'environnements planétaires. Les trois milieux principalement évoqués sont les atmosphères, les surfaces continentales et les fonds océaniques. Ces trois milieux ont pu apporter une contribution indispensable à l'apparition de la vie sur la Terre primitive. Cependant, à cause de son activité tectonique, la Terre n'a gardé, au mieux, que des traces parcellaires des processus qui ont permis l'émergence de la vie. En tout cas, les indices que nous avons actuellement sont insuffisants pour comprendre ce qui s'est passé. Il faut donc rechercher des environnements prébiotiques, si possible identiques à celui qui est à l'origine de la vie sur Terre, sur les autres corps du Système solaire. Les surfaces et les atmosphères planétaires offrent ainsi un champ d'investigation de la chimie abiotique indispensable (mais peut-être pas suffisant) pour comprendre l'apparition de la vie. Les océans planétaires, s'ils existent (comme ce serait le cas dans l'intérieur du satellite Europe), ne sont pas encore à notre portée.

Les **atmosphères planétaires** (voir le chapitre 1 de la première partie) présentent les caractéristiques essentielles des systèmes ouverts permettant une complexification de la matière organique depuis les molécules les plus simples (comme le méthane  $\text{CH}_4$ ) jusqu'à des poussières organiques réfractaires (les aérosols de l'atmosphère de Titan par exemple). L'étendue en altitude de l'atmosphère offre des conditions physico-chimiques (en température, pression, et diversité moléculaire) multiples qui favorisent les processus de complexification. Les **surfaces planétaires** peuvent aussi héberger des systèmes ouverts, les échanges s'effectuant soit verticalement avec l'atmosphère et la subsurface, soit horizontalement avec des milieux de caractéristiques physico-chimiques différentes.

Les milieux considérés dans ce travail sont donc les atmosphères planétaires et les surfaces planétaires (et de leurs satellites). Parmi tous les corps du Système solaire, ceux qui présentent les meilleures conditions d'une chimie organique abiotique sont **les planètes géantes** et **le satellite Titan**. Les atmosphères de ces corps contiennent une proportion non négligeable de méthane et l'apport énergétique est suffisamment important pour casser cette molécule, initiant une chimie organique plus ou moins active. Le satellite Titan présente de plus l'avantage de posséder une surface relativement diversifiée, qui se dévoile petit à petit grâce à la mission *Cassini/Huygens*.

---

<sup>3</sup>Chimie abiotique : chimie où la vie n'intervient pas (par exemple dans une éprouvette non contaminée, sur une planète vierge de toute vie), par opposition à la chimie biotique, ou biochimie, qui est relatif aux êtres vivants et à leurs actions.



**Figure 1** – Représentation schématique des différentes approches d'étude de la matière organique dans le Système solaire. La complémentarité de ces approches est illustrée par leurs principales interactions. Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent principalement la modélisation (partie 1) et l'analyse (partie 2).

## Comment étudier la complexification de la matière organique dans le Système solaire ?

Compte tenu de la multitude des processus mis en jeu, **la planétologie comparée** est un outil fondamental. La diversité des conditions physico-chimiques que l'on observe sur les corps du Système solaire offre autant de laboratoires naturels d'étude. Chaque planète possède des caractéristiques différentes des autres planètes (nature et intensité des apports énergétiques, absence ou présence de saisons, etc.) et chacune partage des caractéristiques communes avec certaines autres (les planètes géantes ont toutes une atmosphère dense d'hydrogène  $H_2$  et d'hélium  $He$ ). Ce laboratoire spatial qu'est le Système solaire permet donc d'étudier, de manière plus ou moins indépendante, ces différents processus physico-chimiques et d'estimer leur importance relative dans la complexification chimique. Il permet donc de mieux comprendre le système Terre actuel (qui est de loin le plus complexe) et les processus qui sur la Terre primitive ont pu permettre l'émergence du Vivant. L'environnement cométaire, parce qu'il contient de la matière organique primitive, et la surface des astéroïdes, du fait de leur relative "simplicité", sont aussi des milieux intéressants, mais ils ne seront pas abordés dans ce manuscrit.

Les méthodes d'investigation de la complexification de la matière organique dans le Système solaire sont résumés sur la figure 1. On retrouve le triptyque habituel : Théorie/Modélisation, Observation, Expérimentation en laboratoire. Ces trois approches sont bien évidemment complémentaires et participent toutes à l'étude de notre problématique. Mon activité de recherche est principalement orientée sur **la modélisation et l'interprétation des observations**. Elle

s'est diversifiée après ma thèse de 3<sup>ème</sup> cycle sur **l'analyse de la matière organique extraterrestre**. L'une de mes ambitions scientifiques est de pouvoir aborder, plus ou moins en profondeur, tous les aspects de cette étude, en développant notamment des collaborations poussées et durables avec des spécialistes des différents domaines.

## L'organisation du manuscrit

L'objet de ce manuscrit est de présenter, de manière synthétique, l'ensemble des travaux de recherche que j'ai effectués depuis ma thèse de 3<sup>ème</sup> cycle ainsi que les principaux projets en cours de réalisation. Ils concernent deux thématiques différentes dédiées à l'étude de la complexification de la matière organique dans le Système solaire (voir la figure 1). J'ai donc divisé le manuscrit en deux parties. L'importance relative de chaque partie correspond grossièrement à la proportion d'articles publiés dans chacune des deux thématiques. Chaque partie comporte une introduction et une conclusion. La première partie concerne la modélisation photochimique des atmosphères planétaires et l'interprétation des observations et la seconde partie est dédiée à l'analyse de la matière organique dans des échantillons extraterrestres. Ces deux parties sont indépendantes et peuvent être lues séparément.

La plupart des travaux présentés ici ont fait l'objet d'une ou plusieurs publications dans des journaux scientifiques avec comité de lecture. Certains travaux sont en cours de réalisation et des résultats originaux qui n'ont pas été encore publiés (venant d'être soumis ou en voie de soumission) sont aussi présentés. J'ai regroupé l'ensemble de ces travaux dans différents chapitres qui suivent, au sein de chaque partie, un fil conducteur. Il est donc souhaitable de lire ces chapitres dans l'ordre de la numérotation. Dans la première partie, l'enchaînement des chapitres est de difficulté croissante. A chaque étape, j'amène le lecteur à prendre du recul sur les résultats des chapitres précédents. Dans la seconde partie, l'ordre des deux chapitres est globalement chronologique. Le projet "biopuce spatiale" (présenté dans le chapitre 2) ayant vu le jour grâce aux précédents travaux (présentés dans le chapitre 1) sur l'utilisation d'anticorps comme outils de reconnaissance.

Les différentes publications auxquelles j'ai participé et que j'ai utilisées comme support pour développer mon argumentation (principalement des articles à comité de lecture) sont référencées dans des encadrés contenant le titre, les auteurs et leurs affiliations, le journal de la publication et le résumé (en anglais). Cette présentation présente l'avantage de rappeler les principaux résultats de chaque publication (parfois de manière plus détaillée que dans le manuscrit) sans alourdir inutilement le manuscrit.



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Modélisation photochimique des atmosphères planétaires et interprétation des observations</b>	<b>1</b>
	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>1</b>	<b>La modélisation photochimique des atmosphères planétaires</b>	<b>5</b>
1.1	Introduction . . . . .	5
1.2	L'atmosphère défini comme un système ouvert . . . . .	6
1.2.1	Qu'est-ce qu'un système ouvert ? . . . . .	6
1.2.2	Apports et pertes . . . . .	7
1.3	La mise en équation du système atmosphérique . . . . .	7
1.3.1	L'équation de continuité . . . . .	8
1.3.2	Bilan . . . . .	12
1.4	Utilisation d'un modèle photochimique . . . . .	13
1.4.1	La validation du modèle . . . . .	13
1.4.2	La détermination des paramètres du modèle . . . . .	13
1.4.3	Vers une compréhension des processus atmosphériques . . . . .	14
1.4.4	Exemple : application à l'étude de la chimie des hydrocarbures dans l'atmosphère de Saturne . . . . .	14
1.4.5	D'autres exemples de méthodologie . . . . .	17
1.5	Conclusion . . . . .	19
<b>2</b>	<b>Pertinence et qualité des modèles photochimiques</b>	<b>21</b>
2.1	Introduction . . . . .	21
2.2	Comment déterminer la qualité d'un modèle ? . . . . .	21
2.3	Les sources d'incertitude dans un modèle photochimique . . . . .	22
2.4	Construction du schéma réactionnel . . . . .	23
2.4.1	Le choix des composés et des réactions . . . . .	23
2.4.2	Le choix des constantes de réaction . . . . .	25
2.4.3	Revue de la photochimie de Titan et des incertitudes sur les constantes de réaction . . . . .	26
2.4.4	Les erreurs systématiques non quantifiées . . . . .	27
2.5	Effet des incertitudes sur les résultats d'un modèle photochimique . . . . .	30
2.5.1	La méthodologie . . . . .	30
2.5.2	Le problème spécifique des coefficients de photodissociation . . . . .	32
2.5.3	Les principaux résultats . . . . .	32
2.5.4	Les difficultés rencontrées . . . . .	34
2.6	Conclusion . . . . .	35

<b>3</b>	<b>Les réactions clefs dans un schéma photochimique</b>	<b>37</b>
3.1	Introduction . . . . .	37
3.2	La méthodologie . . . . .	38
3.2.1	Les différents types d'approche . . . . .	38
3.2.2	Application à l'étude de la chimie des hydrocarbures dans l'atmosphère de Titan . . . . .	39
3.3	Les méthodes locales . . . . .	41
3.3.1	Calcul des taux de production et de perte nominaux . . . . .	41
3.3.2	Les graphes à transmission de signaux . . . . .	43
3.3.3	Les coefficients de sensibilité . . . . .	47
3.4	Les méthodes globales . . . . .	49
3.4.1	Méthode de type Monte-Carlo . . . . .	49
3.4.2	Méthode de type "plan expérimental" . . . . .	52
3.5	Conclusion . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Applications de l'analyse de sensibilité à la chimie de Titan</b>	<b>57</b>
4.1	Introduction . . . . .	57
4.2	Vers une meilleure compréhension de la chimie des ions . . . . .	57
4.2.1	Influence des composés neutres sur la chimie des ions . . . . .	57
4.2.2	Détermination d'un schéma réactionnel réduit des ions . . . . .	59
4.2.3	Le problème de l'interprétation des spectres de masse des ions . . . . .	61
4.3	Vers une meilleure compréhension de la chimie des neutres . . . . .	62
4.3.1	Bimodalité et hypersensibilité dans la haute atmosphère de Titan . . . . .	62
4.3.2	Réduction des schémas réactionnels . . . . .	64
4.4	Conclusion . . . . .	67
<b>5</b>	<b>La modélisation des observables et l'interprétation des observations</b>	<b>69</b>
5.1	Introduction . . . . .	69
5.2	Une méthodologie optimale pour l'interprétation des observations? . . . . .	69
5.3	Interprétation des spectres de masse . . . . .	71
5.3.1	Les méthodologies . . . . .	71
5.3.2	Résultats . . . . .	72
5.3.3	Conclusion . . . . .	75
5.4	Interprétation des spectres de raie . . . . .	76
5.4.1	Les méthodologies . . . . .	76
5.4.2	Vers une méthodologie optimale . . . . .	78
5.4.3	Conclusion . . . . .	78
5.5	Conclusion . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Les aérosols de Titan</b>	<b>83</b>
6.1	Introduction . . . . .	83
6.2	La production d'aérosols dans l'atmosphère de Titan . . . . .	84
6.2.1	Comment modéliser la production d'aérosols? . . . . .	84
6.2.2	Le taux de production des précurseurs d'aérosols . . . . .	85
6.2.3	Conclusion . . . . .	86
6.3	Microphysique des aérosols dans l'atmosphère de Titan . . . . .	87
6.4	Impact des aérosols atmosphériques sur les observations radar . . . . .	89
6.5	Observation radar de la surface de Titan . . . . .	90
6.6	Conclusion . . . . .	91

<b>7</b>	<b>La modélisation d'un système atmosphérique : l'approche abstraite</b>	<b>93</b>
7.1	Introduction . . . . .	93
7.2	Les limitations de l'approche classique . . . . .	94
7.3	Les modèles abstraits . . . . .	96
7.3.1	Introduction . . . . .	96
7.3.2	Généralités sur les systèmes chimiques atmosphériques . . . . .	97
7.3.3	Modèle de graphes aléatoires . . . . .	98
7.3.4	Modèle évolutionnaire . . . . .	99
7.4	Conclusion . . . . .	100
<b>8</b>	<b>Modélisation de l'atmosphère et de la chimie prébiotique de la Terre primitive</b>	<b>103</b>
8.1	Introduction . . . . .	103
8.2	Modélisation de l'atmosphère primitive de la Terre . . . . .	103
8.3	Le rôle de NO et O <sub>2</sub> dans la synthèse de polypeptides prébiotiques . . . . .	105
8.3.1	La Pompe Primaire . . . . .	105
8.3.2	Le modèle atmosphérique . . . . .	107
8.3.3	Les principaux résultats . . . . .	108
8.4	Modélisation de la synthèse peptidique dans des conditions prébiotiques . . . . .	108
8.4.1	Introduction . . . . .	108
8.4.2	La complexité du système . . . . .	109
8.4.3	Un modèle abstrait . . . . .	111
8.5	L'atmosphère primordiale de la Terre et des exo-Terres . . . . .	114
8.5.1	Le contexte . . . . .	114
8.5.2	L'approche théorique proposée . . . . .	115
8.5.3	Les résultats attendus . . . . .	116
8.6	Conclusion . . . . .	116
	<b>Conclusion</b>	<b>119</b>
<b>II</b>	<b>Analyse de la matière organique dans des échantillons extraterrestres</b>	<b>121</b>
	<b>Introduction</b>	<b>123</b>
<b>1</b>	<b>L'analyse des acides aminés dans la matière extraterrestre</b>	<b>125</b>
1.1	Introduction . . . . .	125
1.2	L'analyse de la Matière Organique ExtraTerrestre . . . . .	125
1.2.1	La problématique de l'analyse de la MOET . . . . .	125
1.2.2	Le principe général de l'analyse des acides aminés . . . . .	127
1.3	Le projet DREAM . . . . .	130
1.3.1	Les méthodes classiques . . . . .	131
1.3.2	Les méthodes ELISA . . . . .	131
1.4	Etudes préparatoires à l'analyse d'échantillons martiens . . . . .	133
1.5	Le projet STONE-CRAMINO . . . . .	135
1.5.1	Le projet STONE . . . . .	136
1.5.2	Le projet CRAMINO-3 . . . . .	138
1.6	Conclusion . . . . .	138

<b>2</b>	<b>Développement d'une biopuce dédiée au spatial</b>	<b>141</b>
2.1	Introduction . . . . .	141
2.2	Pourquoi concevoir une biopuce pour le spatial? . . . . .	142
2.3	Comment concevoir une biopuce pour le spatial? . . . . .	142
2.4	L'avancement du projet . . . . .	145
2.4.1	Le choix des cibles . . . . .	145
2.4.2	La composition de la biopuce . . . . .	145
2.5	L'étude de la résistance aux contraintes spatiales . . . . .	146
2.6	Conclusion . . . . .	149
	<b>Conclusion</b>	<b>151</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>153</b>
	<b>Annexes</b>	<b>i</b>
<b>A</b>	<b>Publications</b>	<b>iii</b>
A.1	Publications à comité de lecture . . . . .	iii
A.2	Publications sans comité de lecture . . . . .	vi
A.3	Brevets . . . . .	viii
A.4	Conférences invitées . . . . .	viii

## Première partie

# Modélisation photochimique des atmosphères planétaires et interprétation des observations



# Introduction

*"La seule connaissance qui vaille est celle qui se nourrit d'incertitude [...]"*

Edgar Morin

L'objet de cette première partie est l'**étude des processus responsables de la complexification de la matière organique dans les atmosphères planétaires**.

Les planètes géantes sont gazeuses et leurs atmosphères sont dominées par l'hydrogène moléculaire ( $H_2$ ) et l'hélium (He). Le plus gros satellite de Saturne, Titan, est un corps de type tellurique et son atmosphère est dominée par l'azote moléculaire ( $N_2$ ). Malgré ces différences, une caractéristique commune rapproche ces corps : leur atmosphère contient quelques pour-cents de méthane ( $CH_4$ ). Ce méthane est dissocié par le rayonnement solaire et les radicaux chimiques produits réagissent entre eux pour former des hydrocarbures, composés de type  $C_nH_p$ . C'est le début de toute une complexification organique à laquelle il faut ajouter l'incorporation plus ou moins importante d'autres éléments comme l'azote (N) et l'oxygène (O). Ce sont en fait dans les atmosphères des planètes géantes et de Titan que la chimie organique abiotique<sup>1</sup> est la plus riche. Ce sont donc principalement les atmosphères de ces planètes qui seront l'objet de notre attention dans cette partie. L'accent sera mis plus particulièrement sur **la modélisation des processus physico-chimiques** se déroulant dans l'atmosphère de Titan, qui semble présenter l'environnement le plus propice dans le Système solaire à l'étude de cette chimie organique abiotique.

Dans la modélisation d'une atmosphère planétaire, on peut distinguer deux types d'approches : la modélisation du système et la modélisation des observables.

- **La modélisation du système** consiste à étudier l'évolution des éléments du système en simulant l'ensemble des interactions entre ses éléments. Dans le cas de l'étude d'une atmosphère de planète, il s'agit d'étudier, par exemple, l'évolution spatiale et temporelle de l'abondance, dans l'atmosphère, des composés (atomes, molécules neutres ou ionisées) en tenant compte des différents processus susceptibles de modifier leurs abondances (les échanges avec l'extérieur, les processus de transport, les processus chimiques, les changements de phase, etc).
- **La modélisation des observables** consiste à simuler des données obtenues par un instrument d'observation (par exemple les spectres de raie pour l'observation à distance ou les spectres de masse pour l'analyse in situ). Ces simulations s'appuient généralement soit sur des hypothèses ad hoc, soit sur des résultats de modélisation du système. Les résultats de ces simulations sont ensuite comparées aux données issues d'instruments d'observation.

---

<sup>1</sup>Je fais ici l'hypothèse que ces corps n'abritent pas de formes de vie. Cependant, dans l'éventualité où il y aurait de la vie dans le sous-sol de Titan, cette dernière ne devrait pas interférer de manière importante avec les processus photochimiques de la haute atmosphère, quelques centaines de kilomètres au-dessus de la surface. Il n'est pas exclu, par ailleurs, que cette chimie abiotique soit en fait une chimie prébiotique...

Ces comparaisons permettent d'étudier la composition du système et de comprendre les processus à l'œuvre.

Ces deux aspects de la modélisation sont présents tout au long de cette première partie. Deux chapitres sont consacrés à la modélisation atmosphérique, et plus particulièrement à la modélisation photochimique (on s'intéresse davantage aux processus chimiques qu'aux processus de transport). Un chapitre est consacré entièrement à la modélisation des observables. Les modèles photochimiques ont la propriété d'être non linéaires et de posséder de très nombreux paramètres. Une partie importante de nos travaux s'orientent actuellement sur l'analyse des résultats des modèles en réponse aux variations de ces paramètres. Ces travaux d'**analyse de sensibilité** aux paramètres des modèles font l'objet de deux chapitres. Ces travaux ont débuté très récemment sous l'impulsion de nouvelles collaborations (avec le LISA à Créteil et le LCP à Orsay). Les différents concepts clefs de la modélisation et de l'analyse de sensibilité sont principalement illustrés par des applications à l'atmosphère de Titan. Nous présentons finalement dans trois chapitres des travaux prospectifs sur la production des aérosols dans l'atmosphère de Titan, la modélisation abstraite de la chimie atmosphérique et la chimie prébiotique de la Terre primitive. Le fil conducteur de tous ces travaux est de tendre, étape par étape, vers **une utilisation raisonnée des modèles photochimiques**. Chaque chapitre reprend en partie les résultats et les conclusions des chapitres précédents. Ainsi, il est préférable de lire les chapitres dans l'ordre de la numérotation.

Les deux premiers chapitres présentent les notions et concepts importants de la modélisation photochimique. Dans le chapitre 1, nous présentons succinctement les principales caractéristiques d'un modèle photochimique ainsi que la méthodologie de base de son utilisation pour l'étude des processus physico-chimiques des atmosphères planétaires. Les principales limitations des modèles photochimiques sont discutées dans le chapitre 2. Les chapitres 3 et 4 concernent l'analyse de sensibilité. Ils présentent différentes méthodes permettant d'étudier en détail les schémas réactionnels pour optimiser les modèles, minimiser les temps de calcul et mieux comprendre les processus chimiques qui prédominent dans les atmosphères. Ces travaux concernent la chimie des composés neutres et la chimie de l'ionosphère. La modélisation des observables et l'utilisation des modèles photochimiques pour interpréter les observations sont abordées dans le chapitre 5. Consécutivement aux résultats obtenus dans les quatre premiers chapitres, une nouvelle méthodologie pour l'interprétation des observables est proposée. Le chapitre 6 concerne la modélisation de la production photochimique des aérosols dans l'atmosphère de Titan et l'impact de ces aérosols sur les observations radar. Nous présentons dans le chapitre 7 une nouvelle approche de la modélisation des atmosphères (modélisation abstraite) qui permet d'étendre la modélisation à l'étude de la photochimie des molécules les plus complexes et de s'affranchir de certaines limitations des modèles photochimiques classiques. Enfin, le chapitre 8, dernier chapitre de cette partie, présente ce que la modélisation photochimique et la modélisation abstraite peuvent nous apprendre sur la production des briques moléculaires du vivant sur la Terre primitive.



# Chapitre 1

## La modélisation photochimique des atmosphères planétaires

### 1.1 Introduction

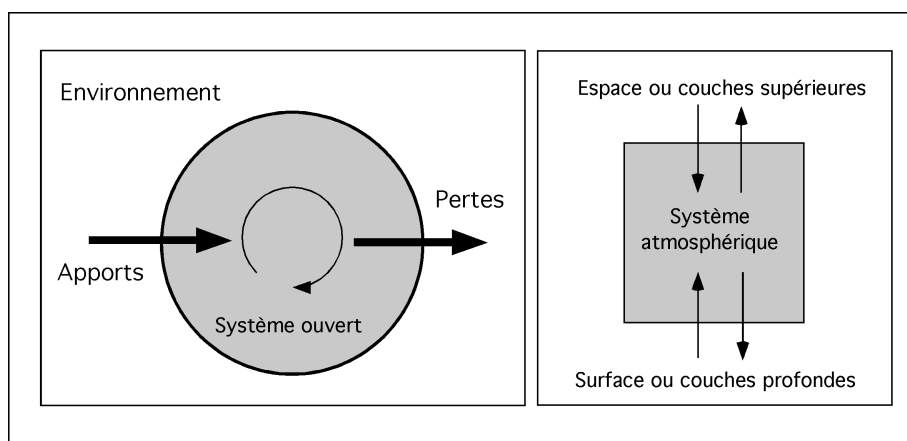
L'objectif de ce chapitre est de présenter la manière dont sont élaborés et utilisés les modèles photochimiques. L'accent est mis ici sur l'aspect méthodologique, il s'agit principalement d'introduire les notions importantes qui seront étudiées plus en détail dans les chapitres suivants.

Il n'existe pas actuellement de modèle global d'un système atmosphérique. Seuls des sous-systèmes atmosphériques sont modélisés avec beaucoup de détails. Par exemple les modèles photochimiques concernent la modélisation des processus principalement liés à la chimie et la photodissociation. Le transport est absent dans les modèles 0D (sans dimension spatiale) et restreint aux transports verticaux dans les modèles 1D. On s'intéresse dans ces modèles à l'abondance du plus grand nombre de composés possibles (à l'état de traces pour la grande majorité). Les modèles climatologiques ou météorologiques s'intéressent davantage au transport vertical et horizontal dans l'atmosphère (modèle à 2 et 3 dimensions). La chimie est soit absente, soit restreinte aux composés les plus abondants ou à ceux qui répondent à un objectif spécifique. Dans ces modèles, les effets radiatifs et convectifs sont pris en compte afin de simuler l'évolution de la température contrairement aux modèles photochimiques où la température et la concentration totale sont fixées au départ.

Nous nous intéressons ici aux modèles photochimiques à 0D et 1D. Ce sont les modèles pour lesquels les processus photochimiques (au détriment des processus de transport) sont les plus complets. L'objectif d'un modèle photochimique est de calculer l'abondance des composés de l'atmosphère d'une planète. Il s'agit d'une part de comprendre comment sont produits les composés qui ont été observés en incorporant dans le modèle les processus physico-chimiques les plus importants et en étudiant les apports et les pertes. D'autre part, le modèle peut permettre de prédire l'abondance de composés non détectés. De nouvelles observations peuvent alors permettre de valider ou d'invalider certaines hypothèses sur les processus physico-chimiques pouvant avoir lieu dans l'atmosphère. Enfin, le modèle fournit les variations des abondances en fonction de l'altitude, de la latitude ou de la saison et permet ainsi de mieux interpréter les données observationnelles (voir aussi le chapitre 5).

En résumé, un modèle photochimique est un outil indispensable pour mieux comprendre l'origine et l'évolution des composés organiques dans les atmosphères planétaires.

Ce type de modélisation consiste à résoudre un système d'équations différentielles couplées et non linéaires qui rend compte de tous les processus physico-chimiques qui sont jugés opportuns



**Figure 1.1** – Représentation simplifiée d'un système atmosphérique. Les atmosphères planétaires sont des systèmes ouverts qui échangent matière et énergie avec leur environnement. Apports et pertes forment les conditions aux limites d'un modèle atmosphérique.

pour l'étude de l'atmosphère. Le détail de la mise en équation et des méthodes de résolution ne seront pas explicités dans ce rapport. J'invite le lecteur à lire les thèses de doctorat d'Eric Hébrard [43], de Franck Selsis [70] et la mienne [31].

Nous commençons par définir dans le paragraphe 1.2 l'objet de notre étude : l'atmosphère d'une planète. Nous précisons pour ce type de système quelles sont les limites, les apports et les pertes ainsi que leur importance pour la modélisation. Puis nous présentons dans le paragraphe 1.3 les principales équations qui régissent l'évolution de l'abondance des composés atmosphériques. Ceci nous permettra notamment d'identifier les principaux paramètres des modèles photochimiques. Dans le paragraphe 1.4 nous montrons comment sont utilisés les modèles photochimiques en soulignant la disparité des approches que l'on peut relever dans les publications récentes.

## 1.2 L'atmosphère défini comme un système ouvert

Pratiquement, l'atmosphère d'une planète est la couche de gaz superficielle entourant la surface (pour les planètes telluriques et les satellites) ou les couches profondes (cas des planètes géantes) du corps et accessible aux observations. Un modèle simple d'atmosphère consiste en une couche de gaz à l'équilibre hydrostatique et à symétrie sphérique. Dans ce modèle, la structure verticale de l'atmosphère est caractérisée par l'évolution de la pression, de la température, de la concentration et de la composition chimique en fonction de la hauteur au-dessus de la limite inférieure. Les constituants de l'atmosphère sont les atomes, les molécules (ionisés ou neutres) et les particules (gouttes, poussières, glaces). On peut considérer que l'atmosphère d'une planète est un système ouvert limité dans l'espace qui échange de l'énergie et de la matière avec son environnement. Nous reviendrons sur cette notion dans le chapitre 7 lorsqu'il s'agira de développer un modèle abstrait d'un système atmosphérique.

### 1.2.1 Qu'est-ce qu'un système ouvert ?

Un système ouvert est une entité limitée dans l'espace, mais qui n'est pas fermée. Ce qui est à l'extérieur de cette limite constitue son environnement (voir figure 1.1). Le système ouvert reçoit des apports de son environnement et produit des pertes qui sont restituées à l'environnement. Un système ouvert utilise les apports pour maintenir son intégrité au cours du temps. Son fonctionnement ou son organisation peut changer en réponse aux conditions environnementales.

À l’opposé, un système fermé n’échange rien avec son environnement, il est totalement coupé du monde extérieur. Généralement, les systèmes ne sont pas totalement ouverts ou complètement fermés mais plutôt ouverts à certains apports et pertes et fermés à d’autres.

### 1.2.2 Apports et pertes

La définition des apports et des pertes dans un système atmosphérique dépend de la nature des éléments. Elle dépend aussi des limites inférieures et supérieures que l’on se fixe pour l’étude de ce système. Ainsi, si les éléments du système qui nous intéressent sont les atomes et les molécules atmosphériques en phase gazeuse (que l’on appelle par la suite des composés) et non les particules, les processus de changement de phase sont considérés comme des pertes pour l’atmosphère<sup>1</sup>. Les autres processus de perte au niveau de la surface sont par exemple la dissolution dans des réservoirs liquide, le piégeage dans des glaces, des réactions hétérogènes avec la surface solide, etc. Dans le cas des planètes géantes, il peut s’agir simplement du transport des molécules dans les couches inférieures. En haut de l’atmosphère, l’échappement est une perte qui est surtout efficace pour les composés les plus légers. Si l’on ne s’intéresse qu’aux composés neutres, les réactions neutres/ions peuvent jouer le rôle de perte et d’apport au système. Certains composés neutres se transformant en ions et inversement. Par ailleurs, l’atmosphère est parfois l’objet d’un apport de particules du milieu interplanétaire (micrométéorites par exemple) dont l’ablation dans la haute atmosphère constitue un apport en composés gazeux. Au niveau de la surface, le dégazage, le volcanisme ou le cryovolcanisme, les changements de phase sont des processus d’apport à la limite inférieure. Dans le cas des planètes géantes, il s’agit principalement d’apport par transport à partir des couches inférieures.

En plus de la matière évoquée ci-dessus, l’atmosphère échange de l’énergie avec son environnement. La principale source d’apport énergétique lorsqu’on s’intéresse aux composés neutres est le rayonnement solaire UV-visible. Ce rayonnement est diffusé et absorbé dans les couches atmosphériques par les composés présents. Le rayonnement cosmique (particules du vent solaire et rayonnement cosmique galactique) est une autre source énergétique qui peut être importante pour dissocier des molécules comme l’azote moléculaire  $N_2$  (c’est le cas dans l’atmosphère de Titan et éventuellement dans l’atmosphère de Neptune). Les apports énergétiques sont inclus en partie dans le calcul des coefficients de dissociation des molécules. Ces coefficients, nous le verrons, dépendent de la nature du rayonnement incident mais aussi de la composition atmosphérique. La principale perte énergétique d’une atmosphère est son rayonnement infrarouge.

Dans le cadre de la modélisation photochimique d’un système atmosphérique, les apports et pertes de matière définissent les conditions aux limites du modèle. Certaines de ces conditions sont relativement bien connues et sont fixées, d’autres sont des **paramètres libres**<sup>2</sup> du modèle que l’on cherche à ajuster en comparant les résultats du modèle aux observations. Nous allons voir dans le chapitre suivant qu’il peut y avoir de nombreux autres paramètres libres.

## 1.3 La mise en équation du système atmosphérique

Les principaux processus physico-chimiques qui contrôlent l’évolution des composés atmosphériques et qui sont pris en compte dans les modèles photochimiques sont les processus chimiques, les processus de transport (vertical dans un modèle 1D et horizontal dans un modèle 2D)

<sup>1</sup>Il faut noter que dans la basse atmosphère, des gouttes de pluie ou des particules de glace peuvent s’évaporer. Ce processus constitue alors un apport au système. C’est le cas de certains hydrocarbures dans la troposphère de Titan.

<sup>2</sup>Un paramètre libre est une variable du modèle associée à un processus pour lequel nos connaissances sont très limitées.

et les changements de phase. Les processus chimiques se déclinent en deux parties : les processus de photodissociation principalement et les réactions chimiques entre les différents composés. Ce sont ces trois processus que l'on retrouve dans l'équation de continuité qui décrit l'évolution de la concentration d'un composé. Chacun de ces processus introduisent des paramètres libres que nous allons identifier.

### 1.3.1 L'équation de continuité

Dans les modèles stationnaires, on recherche les abondances à l'état stationnaire. On a donc pour tout composé  $i$  l'équation :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = 0 \quad (1.1)$$

où  $n_i$  est la concentration du composé  $i$ . Dans les modèles évolutifs, la concentration de chaque composé est calculée en fonction du temps à partir de conditions initiales à définir (par exemple, les résultats d'un modèle stationnaire). Ce type de modèle permet de tenir compte de l'évolution temporelle des composés et notamment de prendre en compte des variations jour/nuit (évolution de l'angle d'incidence du rayonnement solaire) ou des variations saisonnières (évolution du flux solaire incident en haut de l'atmosphère).

La forme générale de l'équation de continuité peut s'écrire pour un constituant  $i$  :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \text{div}(n_i \vec{V}_i) = P_i - n_i L_i - C_i \quad (1.2)$$

$P_i$  est le terme de production chimique [ $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ],  $L_i$  le terme de perte chimique [ $\text{s}^{-1}$ ],  $C_i$  est le taux de condensation [ $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ] et  $\vec{V}_i$  décrit le mouvement du constituant minoritaire  $i$ .

### Le transport

Il faut distinguer dans les atmosphères deux catégories de mouvements. D'une part, les mouvements d'ensemble qui affectent à la fois les constituants majoritaires et les constituants minoritaires. Ils sont provoqués par les vents (qui varient en fonction de l'altitude, la latitude, les saisons, l'activité solaire...). D'autre part, les mouvements spécifiques à chaque constituant minoritaire qui peuvent modifier leur distribution verticale. La vitesse de chaque constituant se décompose ainsi en 3 termes : la vitesse d'ensemble du milieu  $\vec{v}_a$ , la vitesse de diffusion moléculaire  $\vec{v}_D$  et la vitesse de diffusion turbulente  $\vec{v}_K$ .

On a :

$$\vec{V}_i = \vec{v}_a + \vec{v}_D + \vec{v}_K \quad (1.3)$$

Les deux derniers termes sont une décomposition de la vitesse de diffusion qui exprime le mouvement relatif du constituant  $i$  par rapport au mouvement d'ensemble. La question du mouvement d'ensemble ou de la circulation atmosphérique générale est de l'ordre de la météorologie. Généralement, dans les modèles photochimiques à 1 dimension, le mouvement d'ensemble n'est pas pris en considération. On prend alors :  $\vec{v}_a = \vec{0}$ . Le flux de diffusion d'un composé  $i$  dans une atmosphère de planète est alors donné par :

$$j_i = n_i * (v_D + v_K) \quad (1.4)$$

Soit, en détaillant :

$$j_i = -D_i n_i \left( \frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{H_i} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) - K n_i \left( \frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{H} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (1.5)$$

où  $K(z)$  est le coefficient de diffusion turbulente et  $D_i(z)$  est le coefficient de diffusion moléculaire du composé  $i$ .  $H_i = \frac{kT}{M_i g}$  est la hauteur d'échelle du composé  $i$ ,  $M_i$  est la masse moléculaire moyenne du composé  $i$  et  $H$  la hauteur d'échelle de l'atmosphère.

Le coefficient de diffusion moléculaire du composé  $i$  peut être estimé à partir de données expérimentales et de lois empiriques. La précision de certaines de ces lois est généralement meilleure que 10%. Pour la diffusion turbulente, la situation est plus délicate. Il n'existe pas, en effet, de théorie simple pour décrire la diffusion turbulente. C'est en fait un terme générique pour désigner l'ensemble des processus qui à différentes échelles tendent à mélanger l'atmosphère. Le coefficient de diffusion turbulente, et sa dépendance avec l'altitude  $K(z)$ , est donc généralement un **paramètre libre** des modèles photochimiques que l'on cherche à contraindre en comparant les résultats du modèle avec les données issues des observations.

### La photochimie

La photochimie est le noyau dur d'un modèle photochimique puisque cette partie prend en compte l'ensemble des processus qui détruisent et produisent les différents composés de l'atmosphère. Les processus de dissociation des molécules sont dominés par la photolyse et les réactions chimiques. Ces dernières sont responsables des processus de production. Nous allons voir comment ils sont pris en compte dans les modèles.

**Les coefficients de photodissociation  $J(z)$ .** Le point de départ de la photochimie atmosphérique est la photolyse de certaines molécules (comme celle du méthane dans la photochimie des hydrocarbures dans l'atmosphère de Titan). Le coefficient de photodissociation est donc la première chose à calculer dans un modèle photochimique. Le coefficient de photodissociation  $J_i(z)$  (où taux de photodissociation total en  $s^{-1}$ ) d'une molécule  $i$  est donnée par la relation suivante :

$$J_i(z) = \sum_{k=1}^{N_v} \left( \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs}^i(\lambda) q_{i,k}(\lambda) F(\lambda, z) d\lambda \right) \quad (1.6)$$

où  $N_v$  est le nombre de voies possibles de photodissociation,  $q_{i,k}$  est le rapport de branchement de la voie  $k$ ,  $\sigma_{abs}^i$  est la section efficace d'absorption en  $cm^2$  et  $F(\lambda, z)$  est le flux de photons à l'altitude  $z$ .

Le calcul de  $J_i(z)$  nécessite de connaître, dans tout l'intervalle de longueur d'onde  $[\lambda_1, \lambda_2]$  où la molécule  $i$  est dissociée, les valeurs de  $q_{i,k}$  (pour tout  $k$ ) et  $\sigma_{abs}^i$ . Nous reviendrons dans le chapitre suivant sur la difficulté d'obtenir de telles valeurs dans la littérature.

La détermination de  $F(\lambda, z)$  est une difficulté incontournable des modèles photochimiques. La quantité de photons disponible à une altitude donnée est le résultat d'un modèle de transfert radiatif qui prend en compte plusieurs processus : l'absorption (par les molécules et les particules), la diffusion Rayleigh et la diffusion de Mie. Il existe plusieurs types de modèles de transfert radiatif selon le nombre de processus pris en compte et de la géométrie du problème. Les modèles qui ne tiennent pas compte de la diffusion des photons et restreints à la géométrie plans-parallèles sont les plus simples. Les modèles les plus sophistiqués prennent tous les processus de diffusion en compte dans une géométrie sphérique. Certains modèles tiennent compte aussi de la nature des particules. Par exemple, des études sur le rôle de la nature fractale des aérosols ont été effectuées pour l'atmosphère de Titan (voir par exemple [64]). Il faut noter que la prise en compte de processus de diffusion sur des particules introduit dans les modèles de **nouveaux paramètres** (comme la taille, la concentration et la forme des aérosols). Nous reviendrons dans le chapitre suivant sur la pertinence d'utiliser de tels modèles.

Généralement, la valeur du flux solaire incident (hors atmosphère) n'est pas connu précisément à une date donnée. On peut cependant lui assigner une valeur moyenne (et une incertitude) et ce n'est donc pas un paramètre libre.

Encadré n°1 - Référence n°[4]

### A three dimensional simulation of transmitted light through planetary atmospheres using monte-carlo methods

J. Brillet, J.P. Parisot, M. Dobrijevic, E. LeFlochmoen and D. Toubanc

*L3AB, UMR 5804, France*

Advances in Space Research., **17**, 223. 1996.

**Abstract.** The available light in the atmosphere of Titan has been calculated using a Monte-Carlo method. The "recommended" temperature profile derived by Lellouch, the aerosol distribution from McKay (and their properties from Khare), and an atmospheric composition from the new photochemical model of Toubanc et al. (1995) are used in the framework of plane parallel geometry to compute all processes that occur in the atmosphere. The solar flux at each level in the atmosphere in the wavelength range 10-1000 nm is estimated. This paper improves 2D models including multiple scattering by molecules and aerosols in a 3D model. Assuming spherical symmetry, the atmosphere is divided into spherical layers of equal optical depth (0.01). The absorption and diffusion by aerosols and gases is treated exactly.

Afin d'étudier le rôle de la géométrie et de la diffusion multiple sur le calcul des coefficients de photodissociation, nous avons développé dans l'équipe un modèle de transfert radiatif à 1D et 3D en utilisant la méthode de Monte-Carlo (voir encadré 1). Compte-tenu des caractéristiques de Titan (l'atmosphère a une étendue supérieure à 1300 km alors que le rayon planétaire est de 2575 km), la géométrie 3D est particulièrement adaptée. Dans le cas des planètes géantes, la courbure atmosphérique est faible et l'approximation plans-parallèles est suffisante. Nous avons montré grâce à ce type de modèle que la diffusion multiple modifie les valeurs des coefficients de photodissociation. La géométrie 3D permet de plus de calculer précisément les coefficients  $J_i(z, \theta, \phi)$  à différentes latitudes et longitudes. Là encore, nous reviendrons dans le chapitre suivant sur l'utilité de tels raffinements dans les modèles.

Les résultats d'un modèle de transfert radiatif dépendent de l'abondance des molécules et des particules qui absorbent et diffusent aux différentes longueurs d'onde. Comme ces abondances ne sont pas connues parfaitement en fonction de l'altitude (et des coordonnées spatiales) pour l'ensemble des composés pouvant interagir avec le rayonnement solaire, il faut donc utiliser les résultats du modèle photochimique. Il y a là un couplage qui rend la modélisation difficile. Pour tenir compte de ce couplage entre le modèle de transfert radiatif et le modèle photochimique, il est d'usage de procéder par itération. Le modèle de transfert radiatif, à partir des abondances approximatives des composés, permet d'obtenir une première estimation des coefficients de photodissociation qui sont injectés ensuite dans le modèle photochimique. Les abondances calculées par le modèle photochimique permettent ensuite d'améliorer le calcul des coefficients de photodissociation et ainsi de suite jusqu'à obtenir une convergence acceptable des résultats (voir figure 1.2).

**Le schéma réactionnel et les vitesses de réaction.** Le développement d'un modèle photochimique nécessite l'utilisation d'un schéma réactionnel (ensemble de processus de dissociation et de réactions chimiques comportant les réactants, les produits et les constantes de réaction). Ce schéma est construit à partir d'une compilation d'articles et des bases de données existantes. Il est censé être adapté au système chimique étudié. L'une des difficultés dans l'élaboration de ce schéma réactionnel est de déterminer le niveau de complexification que l'on doit adopter. Un

certain nombre de questions se posent alors :

- Doit-on et peut-on utiliser un schéma réduit (comme dans les modèles photochimiques à 2 et 3 dimensions) ?
- Doit-on nécessairement utiliser le schéma le plus complet possible ?
- Peut-on étudier les familles de composés (hydrocarbures, composés oxygénés, composés azotés, etc) indépendamment les uns des autres ?
- Sur quelles bases choisir un schéma réactionnel plutôt qu'un autre ? Sur quels critères faire le choix des réactions ?
- Doit-on considérer les vitesses de certaines réactions et les produits de certaines autres réactions comme des paramètres supplémentaires des modèles photochimiques que l'on va ajuster en comparant les résultats du modèles avec les observations ?

Puisqu'il existe souvent de nombreuses références (de nombreuses mesures expérimentales) pour une même réaction, il peut être difficile de faire un choix sur la valeur de la vitesse de réaction à conserver. Dans le cas d'un schéma réactionnel très simple, où l'ensemble des réactions est bien connu, on peut a priori considérer une nouvelle réaction comme un **paramètre libre** du modèle et déterminer quelle vitesse de réaction (ou quel produit, si ce sont les produits qui sont mal déterminés expérimentalement) donne le meilleur accord entre les résultats du modèle photochimique et les observations. En règle général, et c'est le cas pour la photochimie des hydrocarbures dans les atmosphères des planètes géantes et de Titan, cette approche n'est pas correcte. La méconnaissance du schéma réactionnel interdit a priori de considérer quelques constantes (ou produits) de réactions particulières comme des paramètres. Nous reviendrons dans le détail sur ce point dans les chapitres 2 et 3.

Pour valider globalement les choix qui sont fait dans la création du schéma chimique, il suffirait de valider le schéma réactionnel. L'idée la plus simple qui vient à l'esprit est de valider le modèle photochimique avec des observations. Cette validation est cependant délicate. En effet, le modèle photochimique, comme on a pu le voir dans les paragraphes précédents, possèdent plusieurs paramètres qui jouent un rôle important sur la distribution des composés dans l'atmosphère. Il est souvent possible, lorsqu'on modifie le schéma réactionnel, de trouver un nouveau jeu de paramètres permettant d'avoir un bon accord avec les observations et nous ne sommes alors pas plus avancés sur la validité du schéma réactionnel.

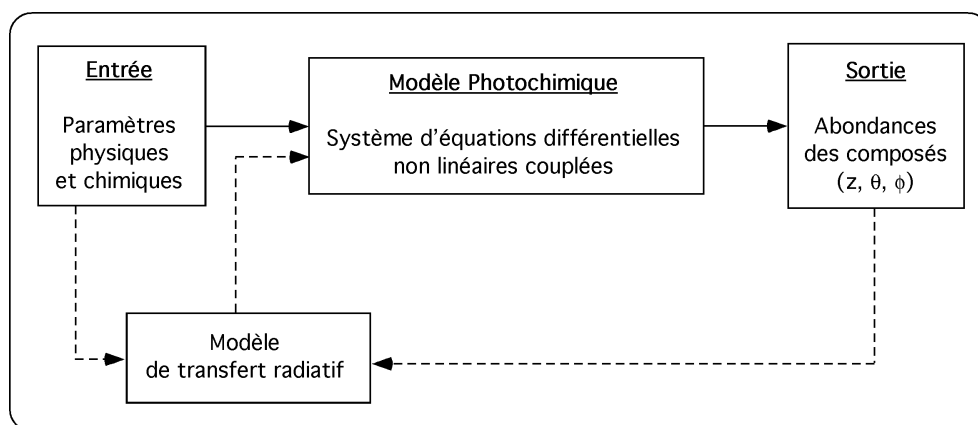
Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, la création d'un schéma réactionnel est une réelle difficulté de la modélisation photochimique et il est important d'étudier cet aspect en détail afin de connaître les limites de ces modèles.

### Les changements de phase

Compte tenu des conditions de température et de pression régnant dans les atmosphères planétaires, certains composés sont susceptibles de changer de phase et être présents sous différentes phases (comme le méthane sur Titan). Généralement, les processus de changement de phase sont pris en compte très simplement dans les modèles photochimiques. Par exemple, dans la plupart des modèles de Titan et des planètes géantes, on considère que les hydrocarbures condensent dans la basse atmosphère dès que la fraction molaire d'un composé dépasse sa valeur à saturation. Les modèles photochimiques n'étant pas généralement multiphasiques<sup>3</sup>, les processus de condensation (ou de solidification) correspondent à des pertes pour les composés impliqués.

Il faut noter que cette simplification est justifiée si l'on ne s'intéresse qu'à la stratosphère (plus précisément au-dessus de la zone de condensation) et tant que la sursaturation peut être négligée. Dans la basse atmosphère, comme par exemple la troposphère de Titan, les conditions de pression et de température permettent en théorie l'évaporation et la sublimation des glaces

<sup>3</sup>Dans un modèle multiphasique, les différentes phases d'un même composé seraient pris en compte dans le système d'équations de continuité.



**Figure 1.2** – Représentation schématique d'un modèle photochimique. L'objectif d'un tel modèle est de contraindre au mieux les valeurs des paramètres d'entrée ainsi que d'expliquer et de prédire les abondances des composés atmosphériques.

et gouttes qui se sont formées vers la tropopause. Ces processus devraient être inclus dans les modèles photochimiques souhaitant traiter de la basse atmosphère.

Parfois, la principale source d'un composé présent dans la stratosphère d'une planète est son transport à travers le piège froid de la tropopause par convection depuis la troposphère (exemple de l'eau sur Terre, du méthane dans l'atmosphère de Titan...). Dans ce cas, la sursaturation peut être alors un processus essentiel qui va contrôler l'abondance de cette molécule (et son éventuel rôle dans la photochimie). Le coefficient de sursaturation du composé en question devient alors un **paramètre libre** important du modèle (et non son flux à la condition limite). Le taux de nucléation hétérogène sur des aérosols ou le taux de dissolution des gaz dans des gouttes d'hydrocarbures peuvent être des processus importants (mais mal connus) de la basse atmosphère de Titan. Ces processus introduisent, s'ils sont pris en compte dans le modèle, de nouveaux paramètres libres.

Enfin, l'un des problèmes rencontrés dans la prise en compte de ces processus est l'absence de bases de données récentes sur les pressions de vapeur saturante dans les gammes de pressions et de températures des atmosphères planétaires. Les données sont donc difficiles à trouver et sont parfois incomplètes ou imprécises.

### 1.3.2 Bilan

Un modèle photochimique peut donc être représenté schématiquement (voir figure 1.2) comme une boîte contenant le système d'équations différentielles non linéaires et couplées qu'il faut résoudre. En entrée du modèle, nous avons l'ensemble des paramètres physiques et chimiques dont les principaux ont été décrit ci-dessus. En sortie, le modèle permet de calculer les abondances des composés (dans une couche atmosphérique, en fonction de l'altitude ou en fonction des coordonnées spatiales selon le nombre de dimensions spatiales utilisées). Selon la précision voulue, on peut être amené à calculer les coefficients de photodissociation à partir d'un modèle de transfert radiatif plus ou moins élaboré qui contient lui aussi un certain nombre de paramètres et qui nécessite de connaître les abondances des composés (molécules et aérosols éventuels). L'objectif d'un modèle photochimique est de contraindre au mieux les valeurs des paramètres d'entrée ainsi que d'expliquer et de prédire les abondances des composés atmosphériques.



## 1.4 Utilisation d'un modèle photochimique

### 1.4.1 La validation du modèle

Avant son utilisation, il serait important de valider le modèle photochimique. Plusieurs aspects doivent être validés : le choix de la méthode numérique (est-elle la mieux adaptée?), le choix des processus physico-chimiques (tous les principaux processus atmosphériques importants sont-ils bien pris en compte? Sont-ils tous bien modélisés?), le choix de la géométrie du problème (les simplifications utilisées permettent-elles une comparaison avec les observations?), les choix effectués dans la création du schéma réactionnel, etc.

Une manière de valider un modèle photochimique consiste à comparer les résultats du modèle (généralement des profils d'abondance) avec des observations (abondances de certains composés en fonction de l'altitude et de la latitude). Cette étape de validation permet d'estimer le degré de justesse (ou l'erreur) du modèle. Plus le désaccord est important entre les résultats du modèle et les observations, plus l'erreur du modèle est importante. Cependant, tant que les différentes parties du modèle ne sont pas validées indépendamment les uns des autres, un accord entre les résultats du modèle et les observations peut être fortuit et ne prouve pas que le modèle est correct (en jouant sur les différents paramètres, il est parfois facile d'obtenir un tel accord). Par ailleurs, un désaccord ne permet pas de dire quelle est son origine. Si les différentes parties du modèle n'ont pas été validées, ils peuvent être mis en cause conjointement!

Une autre manière de valider un modèle, serait de faire une étude comparative avec d'autres modèles. En théorie, cela permettrait par exemple, en utilisant un même schéma réactionnel et les mêmes coefficients de photodissociation, de comparer par exemple les méthodes numériques. En pratique, cette approche est difficile compte-tenu de la complexité des modèles et de l'utilisation d'un très grand nombre de paramètres et de données utilisés et non publiés. A ma connaissance, ce type de validation n'a jamais été effectué. C'est une lacune qu'il serait important de combler!

La difficulté dans la validation des différentes parties d'un modèle photochimique réside d'une part dans le couplage entre certaines parties et d'autre part dans l'impossibilité de valider certaines parties indépendamment des autres. Par exemple, il n'existe par exemple aucune méthode pour valider le schéma chimique (voir le chapitre 2 pour plus de détails sur ce point). Le schéma chimique n'étant pas validé, il n'est pas aisé d'expliquer la variation spatiale observée d'un composé exclusivement par la géométrie du problème. On pourrait citer de nombreux autres exemples.

### 1.4.2 La détermination des paramètres du modèle

L'ensemble des processus mal connus inclus dans un modèle photochimique nécessitent un paramétrage. L'un des objectifs du modèle est de contraindre grâce aux observations les valeurs de ces paramètres. S'il n'est pas possible d'obtenir un accord entre les résultats du modèle et les observations, en jouant sur les valeurs des paramètres, cela peut s'expliquer par le fait que le modèle ne tient pas compte d'un ou plusieurs processus physiques ou chimiques importants (à condition que le modèle ait été préalablement validé, bien évidemment).

Nous avons vu dans le paragraphe précédent, que les principaux paramètres d'un modèle photochimique sont les conditions aux limites et le coefficient de diffusion turbulente. Il faut noter que si les autres paramètres identifiés paraissent moins importants, c'est parfois parce qu'ils sont associés à des processus mal connus ou difficilement modélisables<sup>4</sup> et qu'ils sont donc moins étudiés.

---

<sup>4</sup>Cela peut signifier plusieurs choses : il n'existe pas de théorie complète du processus (comme l'échappement au sens large), le processus nécessite une modélisation à part entière qu'il est difficile de coupler avec le modèle photochimique (modèle microphysique des aérosols par exemple), le processus s'appuie sur des données mal connues (nucléation ou ablation par exemple).

En faisant varier individuellement chaque paramètre, on peut a priori estimer la sensibilité du modèle à chacun des processus. Cela est vrai, en toute rigueur, si il n'existe aucun couplage non linéaire entre les différents processus, ce qui n'est pas toujours le cas. Quoi qu'il en soit, il est préférable de limiter le nombre de paramètres dans les modèles pour comprendre l'importance relative de chaque processus. Pour cela, il est préférable de chercher à identifier quels sont les processus importants et d'éviter d'introduire des processus minoritaires (et donc éventuellement de nouveaux paramètres) tant que nous n'avons pas de contraintes fortes sur les principaux paramètres.

### 1.4.3 Vers une compréhension des processus atmosphériques

Si on obtient un bon accord entre les résultats du modèle et les observations, il est alors possible de comprendre l'origine et l'évolution des composés. En effet, cet accord signifie qu'a priori tous les processus physico-chimiques importants ont été pris en compte et que les conditions aux limites sont bien maîtrisées. Ainsi, pour chaque composé, il sera possible de déterminer son origine en tenant compte des apports extérieurs, des pertes aux limites, des processus de production et de perte chimique dans l'atmosphère, des processus de transport, etc. Il sera par ailleurs possible d'étudier son évolution future à l'échelle journalière, saisonnière ou à long terme<sup>5</sup>. De plus, une fois que les valeurs des paramètres du modèle sont supposées bien contraintes, on peut faire des prédictions sur l'abondance des composés qui ont été introduits dans le modèle et qui n'ont pas encore été observés. La détection de ces composés avec les abondances attendues validerait d'une certaine manière le modèle et l'ensemble de ses paramètres.

### 1.4.4 Exemple : application à l'étude de la chimie des hydrocarbures dans l'atmosphère de Saturne

#### Objectif et méthodologie de cette étude

Nous avons développé un modèle photochimique à une dimension de Saturne [59] (voir encadré 2). L'objectif était de mieux comprendre la photochimie des hydrocarbures (pour expliquer par exemple les observations de  $\text{CH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) et des composés oxygénés (et notamment l'origine de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) dans l'atmosphère de Saturne. Nous allons utiliser ici cette étude pour illustrer les différentes étapes de la méthodologie présentée précédemment et pointer certains problèmes inhérents à la modélisation photochimique.

**Les données de départ.** Le point de départ d'un modèle photochimique est son atmosphère et plus particulièrement, son profil de température et de pression en fonction de l'altitude ainsi que la composition des composés majoritaires ( $\text{H}_2$ , He et  $\text{CH}_4$  dans le cas de Saturne). Ces données proviennent de différentes observations qui correspondent à des dates différentes et des locations spatiales différentes sur la planète. A partir de ce jeu épars de données, on construit une atmosphère moyenne (souvent plus proches des conditions équatoriales) pour les modèles photochimiques 1D.

**Les paramètres du modèle.** Le principal paramètre d'un modèle photochimique 1D est le coefficient de diffusion turbulente. Dans le cas de Saturne, seule la valeur à l'homopause  $K_h$  (déduite de l'interprétation d'observations) était connue à l'époque de la publication de l'article. Il est important d'avoir à l'esprit que cette valeur est le résultat de l'interprétation d'une observation (la luminescence diurne de Saturne à Lyman- $\alpha$  dans ce cas) qui utilisait pour cela un modèle photochimique des hydrocarbures. Cette valeur dépend donc du modèle photochimique développé par

<sup>5</sup>A condition que le système ne montre pas de comportement chaotique...

Encadré n°2 - Référence n°[59]

**New photochemical model of Saturn's atmosphere**

J.L. Ollivier, M. Dobrijevic, J.P. Parisot

*L3AB, UMR 5804, France*Planetary and Space Sciences, **48**, 699-716, 2000

**Abstract.** A new photochemical model of Saturn's atmosphere, which includes hydrocarbon (up to C4 compounds) and oxygen compounds, is presented. This model derives from Neptune's model established by Dobrijevic et al. (2000. Planet. Space Sci., submitted). In this one-dimensional model, we consider vertical transport driven by molecular and eddy diffusion. Downward flux of atomic hydrogen from the upper atmosphere and the ionosphere, and external fluxes of oxygenated material are included. Concerning hydrocarbons, calculated abundances agree with observations for methane and acetylene, whereas the ethane and methyl radical disagree. Methyl ( $\text{CH}_3$ ) abundance is widely overestimated, suggesting an underevaluation of methyl recombination rates. Moreover, further investigations of the chemical scheme and dynamics are needed. Water and carbon dioxide, whose column abundances in Saturn's stratosphere have been inferred by ISO observations (Feuchtgruber et al., 1997. Nature 389, 159-162), originate in an external flux of oxygenated material. We find an agreement with ISO values ( $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 6.8 \times 10^{14}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$  and  $\eta_{\text{CO}_2} = 7.8 \times 10^{14}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$ ) for an external flux of material with a cometary-like composition ( $\Phi_{\text{H}_2\text{O}} = 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $\Phi_{\text{CO}} = 2 \times 10^5$  molecules  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  and  $\Phi_{\text{CO}_2} = 6 \times 10^4$  molecules  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ). These external fluxes cannot reproduce the abundance of CO inferred by Noll and Larson (1991. Icarus 89, 168-189), suggesting that CO has an internal origin. More generally, we find that a total influx of oxygen atoms between  $10^6$  and  $10^7$  atoms  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  is necessary to reproduce oxygen compound abundances. The precise determination of this flux depends on the nature of the entering materials.

les auteurs. La méthodologie correcte serait de reprendre les données observationnelles et de les interpréter avec notre modèle photochimique pour en déduire une valeur de  $K_h$  cohérente avec notre modèle. Compte-tenu de l'ampleur du travail dans ce type d'approche, la ré-interprétation des observations est rarement effectuée et on compare les nouveaux modèles avec les données observationnelles "modèles-dépendantes" sans déterminer quantitativement jusqu'à quel point cette démarche est correcte ! La première étape du modèle est de contraindre le mieux possible la valeur du coefficient de diffusion turbulente  $K(z)$  en utilisant des composés qui sont de bons traceurs des phénomènes de transport.

Les autres paramètres importants du modèle sont les conditions aux limites. Dans le cadre de cette étude, la fraction molaire du méthane et du CO dans la basse atmosphère, le flux externe de composés oxygénés et le flux d'hydrogène de l'ionosphère sont les principaux paramètres.

**Le schéma réactionnel.** Comme il existe plusieurs réactions de couplage entre les deux familles de composés, une étude conjointe est nécessaire. Nous montrons dans cet article que la chimie des composés oxygénés modifient celle des hydrocarbures (la densité de colonne de  $\text{C}_2\text{H}_2$  est modifié d'un facteur 2).

Le schéma réactionnel provient d'une recherche dans les bases de données (comme celle du NIST<sup>6</sup>) et d'une comparaison avec les schémas réactionnels publiés précédemment. Dans notre modèle, comme c'est généralement la coutume, nous avons choisi pour chaque réaction la vi-

<sup>6</sup>National Institute of Standards and Technology

tesse de réaction qui nous semblait la plus appropriée. Les mesures les plus récentes et celles qui sont effectuées dans une gamme de température compatible avec l'atmosphère de Saturne ont été préférées. Quand plusieurs valeurs sont disponibles, un choix arbitraire est généralement effectué. Une tendance existe chez les spécialistes de photochimie qui consiste à garder pour certaines réactions qui semblent cruciales (parmi les différentes valeurs disponibles dans les bases de données) les constantes de réaction qui permettent d'avoir un bon accord avec une observation. Le choix des réactions présumées importantes s'effectuent sur la base du calcul des taux de production. Dans le cas de la photochimie de Saturne, un exemple typique concerne le radical méthyle  $\text{CH}_3$ . Certaines mesures de vitesse de réaction ne permettent pas d'avoir un bon accord entre les résultats du modèle et les observations. On préférera généralement la valeur qui donne le meilleur accord. En fait, cette pratique n'aurait de sens que si tous les autres paramètres du modèle étaient parfaitement connus ou s'il n'y avait aucun couplage entre les différents paramètres. Cette hypothèse est complètement absurde dans le cas d'un système chimique. Comme un schéma réactionnel comporte plusieurs dizaines de composés et des centaines de réactions, on devine qu'il y a ici sujet à réflexion. Nous reviendrons plus en détail dans le chapitre suivant sur cette question. La méconnaissance du schéma réactionnel est en fait au coeur de toute la problématique de la photochimie atmosphérique.

**Le transfert radiatif.** Nous avons testé dans cette étude le rôle de la diffusion Rayleigh multiple sur les abondances des hydrocarbures. Si on tient compte de la diffusion multiple, moins de photons pénètrent dans les couches basses de la stratosphère modifiant le coefficient de photodissociation de quelques composés. Ainsi, la densité de colonne de  $\text{C}_2\text{H}_2$  est 20% plus importante quand il n'y a pas de diffusion multiple dans le modèle. Autre point, le flux solaire incident en haut de l'atmosphère utilisé dans les modèles correspond à des conditions générales (maximum ou minimum d'activité solaire par exemple) et n'est pas égal au flux solaire correspondant aux dates des observations. L'étude de la sensibilité du modèle au flux solaire est souvent présentée dans les articles. Dans le détail, ce type d'analyse est cependant fastidieux puisque le changement de flux solaire affecte le coefficient de photodissociation et les abondances et qu'il faut tenir compte de ces dernières modifications dans le calcul du transfert radiatif. Par ailleurs, la modification de l'insolation doit s'accompagner dans l'atmosphère d'une modification de la température atmosphérique. Ce type de couplage n'est pas pris en compte dans les modèles photochimiques.

### La qualité des résultats du modèle

Dans cette étude, nous avons cherché les valeurs des paramètres qui permettent d'obtenir des abondances en accord avec les observations (en supposant que les diverses limitations citées précédemment ne jouent pas quantitativement un rôle important). Le principal résultat que nous avons obtenu est qu'il n'était pas possible de trouver un jeu de paramètres permettant d'obtenir un bon accord entre les résultats du modèle et les observations pour tous les composés observés. D'où peut provenir ce désaccord ? Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- Nous n'avons pas exploré la gamme des valeurs des paramètres de manière suffisamment large.
- Nous n'avons pas trouvé le bon ensemble de valeurs des paramètres.
- Nous avons oublié des processus importants dans le modèle.
- La méthodologie d'ensemble n'est pas bonne.
- Le schéma réactionnel n'est pas bon (il manque des réactions, certaines des vitesses de réaction ne sont pas correctes, certains processus de dissociation ne sont pas pris en compte, etc.).
- Il est trop hasardeux de comparer les résultats d'un modèle photochimique 1D qui donne des abondances moyennes avec des observations résolues dans le temps et l'espace.

Comment déterminer la cause (ou les causes) du désaccord observé ? Comment améliorer le modèle ? Un autre modèle qui obtiendrait un bon accord avec les observations en serait-il pour autant meilleur que le notre ?<sup>7</sup>

Un autre résultat du modèle est la détermination des flux externes (leur ordre de grandeur) des composés oxygénés permettant d'expliquer la présence de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Compte-tenu du résultat sur les hydrocarbures, la question qui vient naturellement à l'esprit est la suivante : quel crédit peut-on accorder à ces résultats ?

Au delà de la simple constatation que le modèle présenté dans cet article n'est pas satisfaisant, nous avons cherché à déterminer les différentes causes des désaccords observés. Nous insistons dans cet article sur la nécessité d'améliorer notre connaissance de la chimie des hydrocarbures. Nous verrons dans le chapitre suivant que c'est avant tout la méthodologie qui est en cause.

#### 1.4.5 D'autres exemples de méthodologie

Plusieurs modèles photochimiques ont été développés dans la communauté scientifique. Il s'avère que certaines équipes ont des approches différentes concernant la manière d'utiliser ces modèles. Nous présentons ici deux travaux qui illustrent clairement ces différences. Ces travaux vont nous permettent de compléter la description de la modélisation photochimique présentée dans ce chapitre et détailler les difficultés que l'on rencontre dans l'utilisation de ce type de modèle.

##### La photochimie de Titan

En 2004, Wilson et Atreya [87] ont développé un modèle photochimique de l'atmosphère de Titan. Ce modèle peut être à mon avis considéré comme le modèle le plus "abouti" jamais publié, au sens où il incorpore un très grand nombre de processus physico-chimiques. La lecture de leur article montre que ces auteurs considèrent que la "méthodologie gagnante" pour développer un modèle photochimique consiste à y inclure le maximum de processus possibles et de faire une "étude de sensibilité" des différents paramètres du modèle pour rechercher un accord entre les résultats du modèle et les observations. Ils considèrent que leur modèle est meilleur que ceux précédemment publiés puisqu'il est capable de reproduire une grande partie des abondances des composés observés.

Il n'est pas possible de détailler leur modèle ici mais on peut illustrer leur approche de la modélisation photochimique par deux exemples très significatifs.

**La détermination de  $K(z)$  dans l'atmosphère de Titan.** Comme nous l'avons expliqué précédemment un paramètre essentiel des modèles photochimiques est le coefficient de diffusion turbulente. Pour contraindre ce paramètre, l'idéal serait de disposer de données sur l'abondance d'un composé inerte de l'atmosphère dont la variation en altitude serait principalement le résultat du transport. Wilson et Atreya expliquent que le méthane et l'acide cyanhydrique peuvent être utilisés pour contraindre ce coefficient respectivement dans la haute atmosphère et la basse atmosphère. En effet, dans ces zones leur temps de vie chimique est nettement supérieur au temps de vie dynamique. A partir de là, ils tirent aléatoirement une centaine de profils de  $K(z)$  afin de trouver celui qui donne le meilleur accord entre les résultats du modèle et les observations pour ces deux composés.

---

<sup>7</sup>La réponse à cette question semble évidente (oui !) et pourtant ce n'est pas le cas. J'invite le lecteur à lire les chapitres suivants avant de se précipiter dans ce piège.

Cette étude repose sur deux hypothèses qui ne sont pas explicitées ni discutées dans leur article :

1. Il n'y a pas de couplage non linéaire entre les différents paramètres du modèle. On peut donc contraindre chaque paramètre individuellement.
2. Tous les autres paramètres du modèle jouent un rôle mineur sur la distribution de  $\text{CH}_4$  et HCN ou sont suffisamment bien contraints.

**La nature fractale des aérosols de Titan.** Des travaux théoriques et des mesures d'albédo suggèrent que les aérosols produits chimiquement dans la haute atmosphère pourraient être de nature fractal [55]. La diffusion de la lumière par des particules de ce type est très différentes de celle par des sphères (leurs indicatrices de diffusion sont très différentes). Wilson et Atreya ont inclus la diffusion multiple par des fractals dans leur modèle. Une étude de sensibilité montre que par rapport à un modèle de diffusion de Mie classique (par des sphères), les abondances obtenues par ce type de modèle sont plus importants pour de très nombreux composés ( $\text{C}_3\text{H}_8$ , HCN,  $\text{HC}_3\text{N}$ , etc). Les différences pouvant dépasser un ordre de grandeur. Comme les abondances obtenues de cette manière pour  $\text{C}_3\text{H}_8$  et HCN sont en moins bon accord avec les observations que dans le cas nominal (diffusion de Mie classique), les auteurs concluent que certains paramètres liés à la modélisation de la diffusion par les aérosols fractals, et contraints par des travaux antérieurs, ne sont probablement pas corrects.

Cette étude de sensibilité, effectuée individuellement sur un processus particulier, repose sur les deux mêmes hypothèses données ci-dessus.

**Comparaison avec d'autres travaux.** D'un point de vue méthodologique, ces travaux sont clairement en désaccord avec mon approche et celle de mon équipe. En effet, nous avons publié les résultats d'un modèle photochimique de Saturne (voir ci-dessus) qui étaient de manière flagrante en désaccord avec les observations. Notre objectif n'était pas de trouver de nouveaux processus physico-chimiques permettant d'introduire dans le modèle des paramètres que l'on pourrait faire varier à volonté. Il était plutôt de rechercher dans le modèle existant les causes possibles des désaccords. Nous verrons dans le chapitre 2 les avancées que nous avons faites dans ce sens. Nous discuterons de plus des hypothèses implicites faites par Wilson et Atreya. La méthodologie adoptée par Wilson et Atreya est aussi différente de celle adoptée par d'autres auteurs comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

## La photochimie des planètes géantes

En 2005, Moses et al. [57] ont développé un modèle photochimique de Jupiter et utilisé les spectres ISO pour déterminer les abondances de plusieurs hydrocarbures. L'approche qui consiste à déterminer les abondances des composés à partir de profils en altitude issus d'un modèle photochimique est de loin, dans le principe, la meilleure. Il s'agit en effet de simuler des spectres de raies à partir des résultats du modèle et en faisant varier les paramètres du modèle, obtenir un accord avec les spectres observés. Nous reviendrons sur cette approche dans le chapitre 5.

Contrairement à l'étude de Wilson et Atreya, le nombre de processus pris en compte dans le modèle est restreint et seuls les processus les plus importants (photochimie, diffusion multiple et transport vertical) sont inclus. Conscients de l'imperfection du schéma réactionnel, ces auteurs étudient la sensibilité des résultats à deux schémas réactionnels différents. Ces deux schémas diffèrent par plusieurs réactions. Le choix des réactions (et des vitesses de réaction) pour ces deux schémas n'est pas expliqué<sup>8</sup>. En utilisant un coefficient de diffusion  $K(z)$  différent, ils

<sup>8</sup>Comme il existe de nombreuses références pour chaque réaction, le choix est en fait très rarement justifié dans les publications. Il ne l'est en tout cas jamais pour l'ensemble des réactions.

montrent que les deux schémas donnent un bon accord avec les observations.

Ils ont inclus dans leur schéma réactionnel des composés qui n'étaient pas présents dans les précédents modèles (comme  $C_5H_4$ ). N'ayant pas de données sur la section efficace d'absorption de certaines de ces molécules, ils ont fait une estimation (par analogie avec d'autres composés) et fait une étude de sensibilité (en faisant varier les coefficients de photodissociation de ces molécules) sur les résultats du modèle. Ils ont aussi introduit quelques isomères (un isomère de  $C_6H_6$  par exemple). Comme on peut le voir, la méthodologie adoptée par ces auteurs consiste à compléter au maximum le schéma réactionnel quitte à y inclure des réactions, des processus de photodissociation ou des familles de composés dont la connaissance est incomplète. Tous ces processus incomplets s'accompagnent en fait d'un ajout de nouveaux paramètres dont il faut estimer l'importance dans le modèle. Les auteurs, comme dans le cas de Wilson et Atreya, font l'hypothèse suivante (non explicitée, ni discutée) :

- Il n'y a pas de couplage non linéaire entre les différents paramètres du modèle. On peut donc contraindre et étudier l'importance de chaque paramètre individuellement.

Pour déterminer quelles sont, dans les schémas réactionnels, les réactions qui doivent faire l'objet d'une attention particulière par les expérimentateurs, ils font une étude de sensibilité qui consiste à modifier une vitesse de réaction d'un certain facteur et analyser leur effet sur le résultat final d'un composé particulier. Là encore, les auteurs font une hypothèse (très forte) sur la non linéarité des réactions dans un schéma réactionnel afin d'étudier chaque réaction individuellement. Par ailleurs, pour expliquer les voies de production des composés observés, les auteurs calculent les taux de production de chaque réaction produisant un composé donné et en déduisent les réactions clefs dans la chimie de ce composé. Cette approche sera discutée en détail dans le chapitre 3.

Enfin, dans cet article, la photochimie de toutes les planètes géantes est étudiée avec un même schéma réactionnel. Jusqu'alors, les différents modèles photochimiques des planètes géantes publiés utilisaient tous des schémas chimiques qui étaient plus ou moins différents (car ils étaient mis à jour à chaque nouvelle publication, ou parce qu'ils provenaient d'auteurs ayant créé leur propre schéma). Il était ainsi très difficile de comparer les résultats de chaque publication (et donc la photochimie de chaque planète), les schémas étant différents<sup>9</sup>. Cette approche est très intéressante car elle permet de faire une étude comparative des processus physiques (et autres) dans les quatre planètes géantes. Les auteurs notent finalement qu'il n'est pas possible avec un même schéma réactionnel d'obtenir des résultats en accord avec tous les composés observés pour une même planète et a fortiori pour l'ensemble des planètes géantes.

**Comparaison avec d'autres travaux.** L'approche adoptée par Moses et al. est différente de celle de Wilson et Atreya. Moses et al. insiste davantage sur la nécessité d'améliorer la chimie des hydrocarbures en faisant des mesures de constantes cinétiques dans des conditions adaptées aux atmosphères des planètes géantes et de Titan. Nous allons voir dans les chapitres suivants comment on peut améliorer leur approche.

## 1.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la manière dont sont élaborés et utilisés les modèles photochimiques en insistant sur l'aspect méthodologique. Les grandes lignes présentées dans les paragraphes 1.3 et 1.4 correspondent à une approche que l'on peut dénommer de classique dans le sens où elle est en fait utilisée par tous les spécialistes de la photochimie des atmosphères

---

<sup>9</sup>Il faut ajouter à cela que l'ensemble du schéma chimique est rarement disponible dans une publication. Les tables de vitesses de réaction, de sections efficaces, de rapports de branchement et autres paramètres cinétiques chimiques ne sont jamais publiés simultanément. Les références sont parfois ambiguës.

planétaires (et particulièrement pour les planètes géantes et Titan). Nous avons utilisé un de nos articles pour pointer du doigt les difficultés rencontrées quand on applique cette méthodologie à l'étude d'une atmosphère de planète géante. De plus, nous avons détaillé et commenté deux articles dédiés à l'étude de la photochimie de Titan et des planètes géantes afin de faire apparaître certaines différences importantes d'un point de vue méthodologique entre les différentes approches proposées actuellement dans ce domaine.

Nous allons voir dans le chapitre suivant quelles sont les principales limites des modèles photochimiques. Nous verrons notamment que certains aspects, qui ne sont pas pris en compte par la plupart des spécialistes en modélisation photochimique, rendent la méthodologie classique présentée ici quelque peu hasardeuse ! L'objectif n'est évidemment pas de dénigrer la modélisation photochimique comme moyen d'étude des atmosphères planétaires mais d'étudier le plus rigoureusement possible les limites de ces modèles pour trouver les moyens de les améliorer et permettre une utilisation optimale. Nous présentons dans les chapitres suivants des pistes pour aller dans ce sens.



## Chapitre 2

# Pertinence et qualité des modèles photochimiques

*"Il y a dans la science beaucoup de choses dont nous ne sommes pas sûr, mais là où elle marque un point sur d'autres visions du monde, c'est que nous connaissons notre incertitude, nous pouvons évaluer son ampleur, et nous travaillons avec optimisme pour la réduire."*

R. Dawkins

### 2.1 Introduction

La tendance actuelle est de développer des modèles d'atmosphère de plus en plus complexes ; en augmentant le nombre de dimensions de la géométrie (passage de modèles 1D à des modèles 2D ou 3D), en augmentant la quantité de processus physico-chimiques pris en compte ou en augmentant le nombre de composés et de réactions des schémas réactionnels (voir chapitre 1). Cette tendance est somme toute naturelle puisqu'il s'agit de se rapprocher, avec le modèle, le plus possible des conditions réelles de l'objet que l'on désire étudier. Nous allons voir dans ce chapitre que les résultats des modèles photochimiques des planètes géantes et de Titan sont en fait très imprécis (voire très incertains) et que cela remet en question ces différentes approches. Nous nous interrogeons dans le paragraphe 2.2 sur la manière de déterminer la qualité d'un modèle photochimique. Pour cela, nous identifions dans le paragraphe 2.3 les différentes sources d'incertitudes des modèles. Dans le paragraphe 2.4, nous étudions en détail la plus importante des sources d'incertitude : la construction du schéma réactionnel. Nous voyons enfin dans le paragraphe 2.5 l'impact de cette source d'incertitude sur les résultats des modèles. Nous discutons tout au long de ce chapitre des implications de cette étude sur l'utilisation des modèles photochimiques.

### 2.2 Comment déterminer la qualité d'un modèle ?

A priori, la qualité d'un modèle photochimique s'évalue par sa capacité à reproduire les observations. Les concentrations des composés calculées par un "bon" modèle<sup>1</sup> seraient toutes dans les barres d'erreur des observations. Ainsi, l'erreur d'un modèle serait d'autant plus importante que les écarts par rapport aux observations seraient importants.

---

<sup>1</sup>A l'instar des chasseurs, y aurait-il de bons modèles et de mauvais modèles ? Ceux qui sont pressés peuvent aller voir la solution dans la conclusion de la partie 1.

Cependant, nous avons vu dans le chapitre 1 que les modèles possèdent plusieurs paramètres et que l'un des objectifs de la modélisation photochimique est justement de contraindre ces différents paramètres. Les paramètres sont ajustés pour obtenir un bon accord entre les résultats du modèle et les observations. Cet ajustement concerne par exemple le coefficient de diffusion turbulente, les flux externes, des constantes de réaction, etc. Ces quantités ne sont pas toutes indépendantes les unes des autres... Par conséquent, la qualité d'un modèle ne peut pas se juger par son erreur ! De plus, la comparaison des résultats du modèle avec les observations ne donne aucune indication sur l'origine du désaccord éventuel. Ce dernier peut être dû à une mauvaise paramétrisation d'un processus physique ou chimique, à l'absence de certains paramètres (processus non pris en compte) dans le modèle ou à une bête erreur de programmation. Malgré ces évidences, cette méthodologie est pourtant largement utilisée comme nous l'avons vu dans le chapitre 1.

Nous allons voir dans ce chapitre, qu'à l'instar des résultats expérimentaux, les résultats des modèles photochimiques possèdent des incertitudes. Ainsi, la qualité d'un modèle photochimique s'évalue tout d'abord à partir des incertitudes des résultats du modèle ! Un bon modèle serait d'abord un modèle pour lequel les concentrations des composés auraient des barres d'erreurs faibles (c'est-à-dire égales ou inférieures aux barres d'erreur des observations). A l'inverse, si les barres d'erreur sur les concentrations "théoriques" (les incertitudes théoriques) sont très supérieures aux barres d'erreur des observations (les incertitudes observationnelles), il est très difficile d'ajuster les paramètres du modèle.

Pour évaluer la qualité d'un modèle photochimique il faut donc répertorier toutes les sources d'incertitude possibles et trouver des méthodes permettant d'évaluer les effets de ces incertitudes sur les résultats du modèle. C'est l'objet des paragraphes suivants.

## 2.3 Les sources d'incertitude dans un modèle photochimique

Les sources d'incertitude dans un modèle photochimique sont de trois types :

- les approximations numériques du modèle,
- la paramétrisation de certains processus physiques et chimiques qui simule mal la réalité,
- les données d'entrée du modèle mesurées en laboratoire qui ont une incertitude expérimentale.

**Les approximations numériques.** De nombreux facteurs entrant dans l'élaboration d'un modèle numérique peuvent contribuer aux incertitudes du modèle. Ces incertitudes numériques peuvent provenir par exemple : de la représentation des réels et des entiers (et donc de la précision utilisée), du type de processeur, des optimisations algorithmiques, des optimisations de compilation, de la méthode de résolution, du contrôle de l'évolution du pas de temps, du quadrillage atmosphérique, etc. En pratique, il est fastidieux de faire une étude exhaustive de tous ces facteurs. Pour chacun de ces facteurs, plusieurs options sont envisageables. Certaines options sont plus utilisées que d'autres car elles sont réputées être mieux adaptées à un type de problème donné. Les modélisateurs ne "naviguent donc pas à vue", mais il existe peu de travaux sur l'évaluation de l'incertitude numérique d'un modèle (voir par exemple [51] pour la photochimie de la Terre). On estime cependant que ces incertitudes sont très faibles par rapport aux autres types d'incertitudes<sup>2</sup>.

**La paramétrisation des processus.** Certains processus physiques ou chimiques, difficiles à mettre en équations ou pour lesquelles les équations sont difficiles à résoudre numériquement,

---

<sup>2</sup>Une campagne d'inter-comparaison de modèles photochimiques donnerait une idée de l'ampleur de ces incertitudes numériques. Voir par exemple pour la Terre : [48]

sont simplifiés dans les modèles (parfois à l'extrême). On peut citer par exemple : le transport turbulent, certains processus chimiques, les flux de matière aux limites, le transfert radiatif, etc. Ces simplifications, souvent indispensables pour avoir des temps de calcul non prohibitifs, s'accompagnent de l'ajout de paramètres censés décrire les processus complexes qu'ils remplacent. Il est soit impossible, soit fastidieux, d'estimer ces incertitudes de paramétrisation. Prenons, par exemple, le processus d'ablation de microparticules glacées dans les atmosphères des planètes géantes. Ce processus étant mal connu, on le remplace généralement dans les modèles photochimiques par un simple terme de flux externe d'eau à la limite supérieure. Je ne connais pas de moyen de savoir si cette simplification introduit une incertitude importante sur les résultats du modèle tant qu'une étude précise de l'ablation n'a pas été effectuée...

**Les incertitudes sur les données d'entrée.** Certains processus sont relativement bien connus, mais ils nécessitent la connaissance de données qui sont déterminées expérimentalement et qui sont donc incomplètes ou imprécises. Il est évidemment important d'estimer l'impact de ces incertitudes sur les résultats du modèle. Nous verrons qu'il existe plusieurs méthodes pour étudier la propagation des incertitudes dans un modèle selon notamment le degré de non linéarité du système étudié.

Les modèles photochimiques ont la propriété d'utiliser un très grand nombre de données expérimentales. Ces données sont utilisées pour le calcul des coefficients de diffusion moléculaires, des pressions de vapeur saturante, des indicatrices de diffusion Rayleigh et Mie, et surtout dans la construction du schéma chimique (vitesses de réaction, sections efficaces d'absorption, etc.). Les systèmes réactionnels ont par ailleurs la particularité d'être non linéaires. Nous allons voir que ces deux propriétés nécessitent d'une part, des études approfondies du schéma réactionnel et d'autre part, des méthodologies adaptées pour déterminer les incertitudes sur les résultats d'un modèle.

## 2.4 Construction du schéma réactionnel

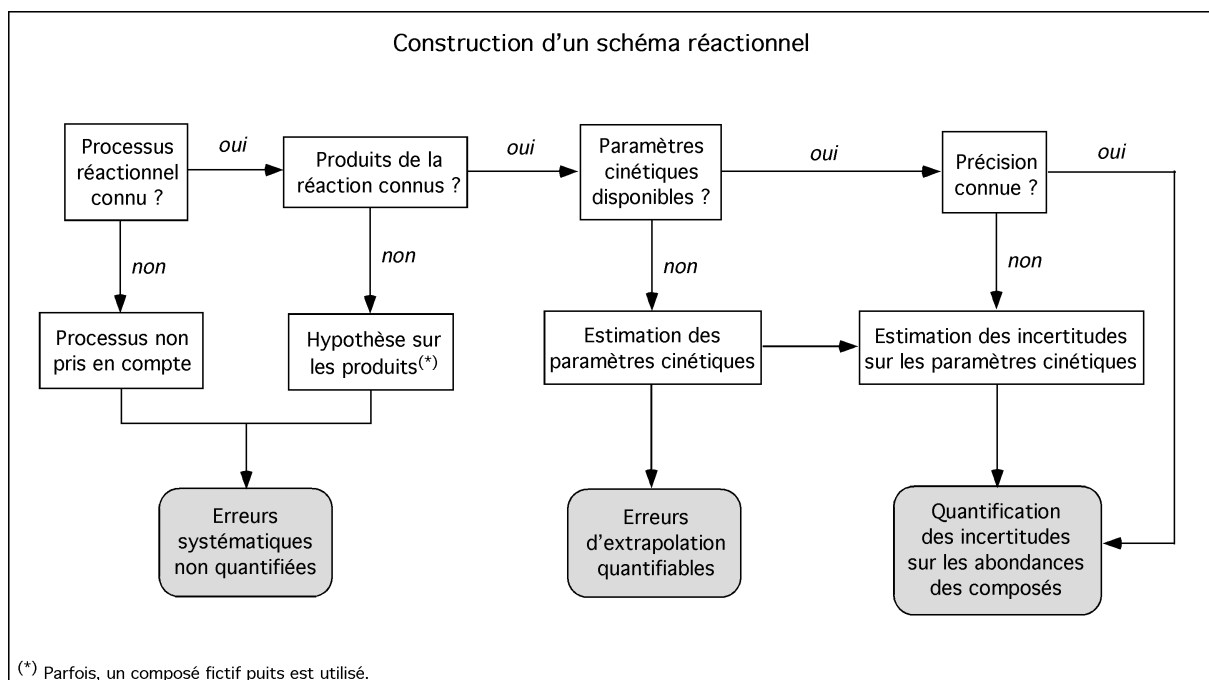
Un schéma réactionnel est constitué d'une liste de composés (atomes et molécules neutres, éventuellement des ions) et d'un ensemble de processus photochimiques qui détruisent et produisent les différents composés (réactions à 2 et 3 corps, photodissociations, etc.). Une étape essentielle de la modélisation photochimique consiste à construire un schéma réactionnel adapté au système atmosphérique et à la problématique étudiés.

La construction du schéma réactionnel se décompose en deux parties. Dans la première, il s'agit de choisir les composés et les réactions. La seconde partie consiste à choisir les vitesses de réaction, les sections efficaces et les rapports de branchement correspondant à chacun des processus.

### 2.4.1 Le choix des composés et des réactions

Pour définir un schéma réactionnel chimique, il faut se donner un ensemble de composés (atomes et molécules) susceptibles de réagir entre eux ainsi que les processus photochimiques (c'est-à-dire les photodissociations et les réactions) entre tous ces composés. On trouve deux approches dans les publications concernant la modélisation photochimique des atmosphères planétaires. On peut réfléchir à inclure une troisième approche.

La première approche consiste à minimiser l'incomplétude du schéma réactionnel en augmentant au maximum le nombre de composés (les molécules et leurs isomères). Il est nécessaire alors de faire des hypothèses concernant les valeurs des sections efficaces, des rapports de branchement, des vitesses de réactions, des produits de réaction qui n'auront pas été mesurés en laboratoire



**Figure 2.1** – Les étapes de la création d'un schéma réactionnel et les types d'erreurs produites à chaque étape.

ou qui auront été estimés par des approches théoriques. Dans les travaux publiés à ce jour, les abondances calculées à partir de ces schémas sont dites nominales<sup>3</sup> et les incertitudes sur les constantes de réaction ne sont pas prises en compte (voir les exemples décrits dans le chapitre 1).

Dans cette approche, nous n'avons aucune idée de la pertinence des résultats puisque le calcul des incertitudes sur les résultats du modèle à partir des incertitudes sur les constantes chimiques n'est pas fait. A chaque modification d'une donnée photochimique, le modèle donne un nouveau résultat et donne éventuellement lieu à de nouvelles interprétations... Cette approche repose sur l'hypothèse que la chimie est bien connue (ce qui n'est le cas) et il s'agit alors de chercher à contraindre les autres paramètres physico-chimiques du modèle en comparant les résultats du modèle nominal avec les données observationnelles. La construction du schéma introduit des dizaines, voire des centaines de nouveaux paramètres dans le modèle. Faire une étude en considérant que ces paramètres sont fixes (donc connus) et chercher à faire évoluer les quelques autres paramètres (comme le coefficient de diffusion turbulente ou les apports externes) alors que le système d'équations est non linéaire et que les équations sont fortement couplées nous paraît plus qu'hasardeux !

La seconde approche (qui est la nôtre) consiste à ne considérer que les composés et les réactions pour lesquels nous avons des données fiables, mais en tenant compte des incertitudes sur les mesures des constantes de réaction. Une méthode adaptée nous permet ensuite, en plus des abondances nominales, de calculer la distribution des abondances (en fonction de l'altitude dans un modèle 1D) et d'estimer un écart-type pour chaque composé.

Dans cette approche, nous avons une estimation des incertitudes sur les résultats du modèle. Cependant, nous ne pouvons pas dire si l'incomplétude du schéma (les erreurs systématiques

<sup>3</sup>Ce terme est ambigu. Les abondances sont nominales relativement au schéma chimique utilisé. Dans cette approche, le choix des constantes de réaction est arbitraire.

non quantifiées, voir figure 2.1) ne serait pas responsable d'une incertitude bien plus importante. En revanche, la modification d'une donnée photochimique (par exemple une vitesse de réaction) à l'intérieur de sa barre d'erreur ne nécessite pas a priori de nouveaux calculs et n'implique donc pas de nouvelles interprétations.

Une troisième approche consisterait à utiliser les deux approches précédentes de manière complémentaire. Il s'agirait alors de minimiser l'incomplétude du schéma réactionnel en augmentant au maximum le nombre de composés et de tenir compte des incertitudes sur les mesures en faisant par ailleurs des estimations sur les constantes photochimiques non mesurées.

Dans cette dernière approche, l'étude de la propagation des incertitudes n'est probablement pas pertinente puisque nous n'avons aucune idée de l'incertitude qu'il faudrait associer aux données qui font l'objet d'une estimation. L'ajout, par exemple, de quelques dizaines de réactions dans le schéma réactionnel avec des incertitudes importantes pourraient donner lieu à des résultats avec des distributions si larges qu'aucune interprétation ne serait possible.

### 2.4.2 Le choix des constantes de réaction

Dans un schéma réactionnel, il y a des centaines de réactions. On s'intéresse ici aux réactions pour lesquelles il existe des mesures des constantes de réaction. Pour chaque réaction connue, on peut trouver dans les bases de données de nombreuses références concernant les vitesses de réaction. Toutes les valeurs citées ne sont pas représentatives des conditions physico-chimiques de l'atmosphère étudiée (température, pression, gaz porteur). Cependant, en règle générale, plusieurs références sont de pertinence égale.

Comment s'effectue le choix de la constante de réaction la mieux adaptée ?

- On peut privilégier la date de publication, en faisant l'hypothèse que les mesures les plus récentes sont les plus précises (indépendamment de la valeur du facteur d'incertitude publié par les auteurs). On peut privilégier l'incertitude de la mesure (quand celle-ci est donnée) en faisant l'hypothèse que la « meilleure » vitesse de réaction correspond à celle qui serait la plus précise. On peut privilégier une technique particulière de mesure si on est convaincu que celle-ci donne de meilleurs résultats. Tous ces choix sont très subjectifs !
- On peut aussi considérer que les données chimiques sont des paramètres du modèle que l'on doit chercher à ajuster pour avoir un bon accord entre le modèle et les observations. Dans le même esprit, on peut préférer la constante de réaction qui donne le meilleur accord entre le modèle et les observations. Cette méthode est complètement inadaptée à un modèle où sont présentes des centaines de réactions dont les incertitudes sont très grandes.
- On peut déterminer, pour chacune des réactions du schéma, une valeur nominale (ou une valeur moyenne) de la vitesse de réaction et le facteur d'incertitude associé. C'est évidemment un travail fastidieux qui consiste à étudier minutieusement les bases de données et l'ensemble de la littérature sur le sujet. A mon avis, c'est la méthode la plus appropriée pour construire un schéma réactionnel.

**Remarque.** Il faut noter que contrairement à d'autres parties du modèle photochimique qui nécessitent des connaissances en physique, la création d'un schéma réactionnel nécessite des connaissances en chimie expérimentale (et éventuellement théorique). Il est donc important de soutenir toutes les initiatives dédiées à la création de groupes de recherche pluridisciplinaires associant modélisateurs (planétologues) et expérimentateurs (chimistes)<sup>4</sup>.

<sup>4</sup>Voir par exemple le groupe GRAMIS (groupe de réflexion sur les bases de données chimiques pour le MIS).

Encadré n°3 - Référence n°[44]

### Photochemical kinetics uncertainties in modeling Titan's atmosphere : a review

E. Hébrard<sup>a</sup>, M. Dobrijevic<sup>b</sup>, Y. Bénilan<sup>a</sup> and F. Raulin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA, CNRS, Université Paris XII, Université Paris VII UMR 7583), 94010 Créteil Cedex, France

<sup>b</sup>Laboratoire d'Astrodynamique, d'Astrophysique et d'Aéronomie de Bordeaux (L3AB/OASU, CNRS, Université Bordeaux 1 UMR 5804), 33270 Floirac, France

Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews, **7**, 211-230. 2006

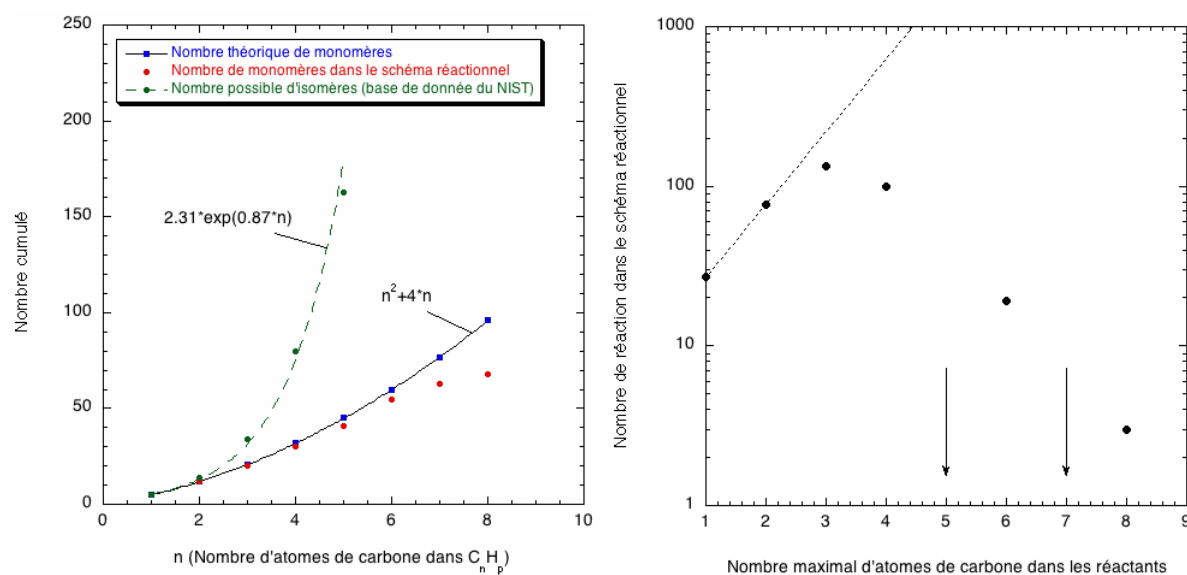
**Abstract.** This paper is a review dealing with the photochemistry of Titan's atmosphere and its sources of uncertainties. It presents current knowledge on the active photochemistry occurring in Titan's atmosphere. A brief discussion of major dissociation paths and essential chemical reactions is given, which allows us to emphasize on the photochemical processes that are still not well represented in the models and might thus be contributing mostly to the overall imprecision of theoretical results. We present a method to evaluate uncertainty factors of the chemical rate constants at temperatures representative of Titan's atmosphere. This compilation can be used as a reference for future uncertainty propagation analysis in Titan's photochemical models developed in the frame of the Cassini-Huygens mission.

#### 2.4.3 Revue de la photochimie de Titan et des incertitudes sur les constantes de réaction

Ainsi, la première étape pour faire un modèle photochimique d'une atmosphère est de construire un schéma réactionnel. Il n'existe pas actuellement de bases de données complètes (et mise à jour régulièrement) de réactions entre composés neutres adaptées aux atmosphères des planètes géantes et de Titan. Il n'existe pas non plus de base de données des constantes chimiques (sections efficaces d'absorption et rapports de branchement) permettant de calculer les coefficients de photodissociation dans ces atmosphères.

Pour établir un schéma réactionnel, adapté au système atmosphérique étudié, il est donc nécessaire de faire un travail de revue bibliographique fastidieux. Il s'agit de rechercher dans l'ensemble de la littérature les mesures des constantes chimiques (vitesses de réaction, sections efficaces d'absorption et rapports de branchement) qui ont été publiées et retenir parmi ces dernières celles qui sont les plus pertinentes pour l'atmosphère étudiée. Quand les mesures effectuées ne sont pas adaptées, et que l'on pense que les processus en question peuvent jouer un rôle important, il convient de faire des extrapolations. Plusieurs cas sont couramment rencontrés et peuvent nécessiter des extrapolations : la vitesse de réaction a été mesurée à température ambiante ou dans un gaz porteur comme l'argon, les produits de la réaction ne sont pas connus ou les rapports de branchement non déterminés, les sections efficaces ne sont pas mesurées dans la bonne gamme de longueur d'onde et la dépendance en température n'est pas connue, les rapports de branchement de photodissociation et les produits ne sont pas connus, etc. Il s'agit enfin d'évaluer la valeur nominale et le facteur d'incertitude de ces constantes en tenant compte dans un premier temps des incertitudes dues à la technique employée, et dans un second temps de la diversité des valeurs mesurées par différents laboratoires (utilisant des techniques identiques ou différentes).

Les critères de comparaison des valeurs des constantes chimiques, leur extrapolation aux conditions atmosphériques adéquates et l'estimation des incertitudes doivent tenir compte des conditions expérimentales mais aussi des techniques utilisées. Ainsi, pour être de bonne qualité, une



**Figure 2.2** – Incomplétude du schéma réactionnel de Hébrard et al. 2006. A gauche : de nombreux monomères sont absents du modèle par rapport à un schéma idéalement complet. Cette différence devient très importante pour les isomères. A droite : le nombre de réactions dans un modèle photochimique devrait augmenter exponentiellement avec la taille des composés. A partir des  $C_3$  le nombre de réaction est largement sous représenté et les composés en  $C_5$  et  $C_7$  sont absents du schéma (voir le texte).

telle revue doit préférentiellement être faite par un spécialiste ou tout du moins par un chimiste en mesure de faire des choix et des estimations objectifs sur les constantes chimiques et leurs incertitudes.

Nous avons effectué avec des chimistes du LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Créteil) une revue de la photochimie des hydrocarbures adaptée à l'atmosphère de Titan (voir encadré 3). Nous avons privilégié les constantes chimiques proches des conditions atmosphériques de Titan : température comprise entre 70 et 175 K, pression inférieure à 0.2 Torr<sup>5</sup> et un gaz porteur composé de  $N_2$ . Pour chaque constante, nous avons estimé le facteur d'incertitude en tenant compte de la dépendance en température.

Ce travail n'avait jamais été entrepris. Il offre pour la première fois un schéma réactionnel avec une estimation des incertitudes sur les constantes de réaction. Grâce à ce schéma, il est possible dorénavant de faire une étude de la propagation de ces incertitudes sur les résultats d'un modèle photochimique et de déterminer les réactions clefs du schéma afin d'orienter les expérimentateurs vers les mesures les plus pertinentes pour la compréhension de l'atmosphère de Titan (voir les chapitres 3 et 4 concernant la recherche de réactions clefs).

#### 2.4.4 Les erreurs systématiques non quantifiées

Cette revue offre un nouvel outil pour l'étude de la photochimie de Titan. Il faut cependant garder à l'esprit qu'elle ne se focalise que sur l'un des aspects du problème (celui que l'on peut quantifier). En effet, la figure 2.1 montre que lors de la création d'un schéma réactionnel, il y a un certain nombre de processus qui ne sont pas connus et qui ne sont donc pas pris en compte. Ces lacunes vont créer des erreurs systématiques dans le modèle qui ne sont pas quantifiées. Nous allons essayer d'estimer ici l'importance de ces lacunes.

<sup>5</sup>1 Torr = 1 mm Hg = 133,322 Pa

Encadré n°4 - Référence n°[30]

**Numerical simulation of organic compounds formation in planetary atmospheres : comparison with laboratory experiments**

M. Dobrijevic and J.P. Parisot

*CNRS / Université Bordeaux 1, UMR 5804, L3AB / OASU, France*

Advances in Space Research, **15**, 1-4. 1995

**Abstract.** A numerical model of CH<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub> photochemistry at 147 nm has been developed and results are directly compared with experimental simulations carried out for the same mixtures. Simulations with varying quantities of ammonia and hydrogen show how amines and nitriles can be produced in planetary atmospheres. These comparisons allow one to test schemes of reactions used in photochemical models. In particular, it is shown that the scheme of reactions of CH<sub>4</sub> is fairly well consistent with experimental data. On the other hand, the photochemistry of NH<sub>3</sub> should be improved.

### Incomplétude des schémas réactionnels

Dans le modèle photochimique de Titan que nous avons publié en 2006 [44], il y a 745 réactions (en tenant compte des processus de photodissociation et la dissociation de N<sub>2</sub> par le rayonnement cosmique) et 127 composés (hydrocarbures jusqu'aux composés en C<sub>8</sub>, composés azotés et oxygénés). Le schéma réactionnel obtenu est le résultat d'un travail conséquent de mise à jour des réactions des hydrocarbures à basse température. Malgré cela, nous allons voir que le schéma réactionnel est loin d'être complet.

Sur la figure 2.2, on voit que de nombreux monomères sont absents du modèle par rapport à un schéma idéalement complet. On remarque surtout que cette différence devient très importante pour les isomères. Pour les hydrocarbures en C<sub>3</sub>, c'est plus de 50% de composés qu'il faut ajouter dans le schéma si on tient compte des isomères. Même si nous ne sommes pas en mesure de quantifier cette erreur, il semble évident que si on pouvait tenir compte de tous les composés manquants, les résultats du modèle ne seraient pas du tout les mêmes que ceux que l'on obtient actuellement (sauf si toutes les réactions comprenant ces composés manquants jouaient un rôle mineur dans le schéma, ce qui est très douteux et reste à démontrer).

La figure 2.2 montre aussi le nombre de réactions incluses dans la revue d'Hébrard et al. 2006 [44]. Cette revue a été construite pour rendre compte au mieux de la chimie des composés détectés actuellement dans l'atmosphère de Titan jusqu'aux hydrocarbures en C<sub>4</sub> en ajoutant les réactions connues pour la chimie de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Sur cette figure est représentée la courbe (en pointillés) attendue dans un schéma qui serait complet [1]. On notera l'échelle logarithmique en ordonnée. Le nombre de réactions dans le schéma incluant des hydrocarbures en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> est très déficitaire par rapport à ce qu'il devrait être.

Bien que le schéma des hydrocarbures de la revue d'Hébrard et al. 2006 comporte plus de 400 réactions et photodissociations, celui-ci est encore loin d'être complet. Il est très difficile de quantifier le rôle que peuvent avoir ces erreurs systématiques sur les résultats du modèle, mais il est très probable que cet effet ne soit pas négligeable. L'idéal serait d'avoir à notre disposition un moyen d'étudier la validation du schéma réactionnel.



### Comment valider un schéma réactionnel ?

Une méthode couramment utilisée pour valider un schéma réactionnel consiste à comparer les résultats du modèle photochimique avec les observations. En gros, on considère que si l'accord est bon, c'est que le schéma réactionnel est bon. En fait, cette approche n'est pas acceptable puisque le modèle comporte de nombreux paramètres (voir chapitre 1) qui sont ajustés de manière à obtenir justement le meilleur accord possible. De plus, cette méthode est limitée aux composés les plus simples, c'est-à-dire les composés pour lesquels on a suffisamment d'observations comme les  $C_2$ , contrairement aux  $C_3$  pour lesquels les données observationnelles sont très parcellaires.

Une autre méthode consiste à comparer les résultats d'un modèle simplifié de cinétique chimique (modèle photochimique restreint sans transport) avec les résultats de simulations expérimentales d'atmosphères planétaires. Cette méthode présente de nombreux avantages :

- la validation s'effectue indépendamment du modèle photochimique avec transport et de l'ensemble de ses paramètres,
- les expériences permettent de mesurer la concentration d'un grand nombre de composés,
- les expériences permettent de mesurer l'évolution de la concentration des composés en fonction du temps d'irradiation,
- les expériences permettent d'étudier des familles de composés particulières et donc d'étudier un schéma réactionnel simplifié,
- les expériences permettent d'étudier des schémas où la photolyse est restreinte à une longueur d'onde bien définie, ce qui simplifie grandement le schéma réactionnel,
- on peut contrôler dans ces expériences la température, la pression, et le flux d'irradiation ce qui simplifie encore le schéma.

Nous avons effectué une telle étude il y a quelques années (voir encadré 4). Nous avons développé un modèle de cinétique chimique de l'irradiation de  $CH_4$  et  $NH_3$  à 147 nm. Le schéma chimique utilisé à l'époque donnait de bons résultats pour les hydrocarbures les plus simples et de mauvais résultats pour les composés azotés. Ce travail pointait du doigt la nécessité d'améliorer la photochimie de  $NH_3$ .

Cette approche est très intéressante mais elle présente quelques inconvénients qui rend son utilisation délicate en tant que méthode de validation d'un schéma réactionnel. Dans ces expériences de simulation des processus atmosphériques, les parois peuvent jouer un rôle non négligeable dans le bilan des réactions chimiques et il est très difficile d'inclure ce processus dans le modèle cinétique sans y apporter de nouveaux paramètres. Dans une atmosphère planétaire, on rencontre des conditions de pression, température et de rayonnement différentes en fonction de l'altitude. Une gamme très importante de conditions expérimentales devraient être testées pour valider le schéma. Notamment, il faudrait comparer le modèle cinétique et les expériences pour différentes longueurs d'onde d'irradiation. En effet, les rapports de branchement des photolyses étant différents en fonction de la longueur d'onde, il serait important de faire une étude à de nombreuses longueurs d'onde pour tester les schémas réactionnels. Le fait qu'un schéma semble correct à une longueur d'onde d'irradiation ne signifie pas qu'il est globalement correct et adapté aux conditions de l'atmosphère étudiée.

Le nombre d'expériences d'irradiation disponibles est limité et il n'est donc pas encore possible de faire une étude de validation très pertinente. Il n'en demeure pas moins que cette technique devrait être davantage développée. De plus, elle devrait être systématiquement utilisée à chaque fois que des améliorations importantes sont effectuées dans les schémas réactionnels des modèles photochimiques. Cela permettrait d'estimer la validité de ces nouveaux schémas, notamment en ce qui concerne les erreurs systématiques dont on a parlé ci-dessus.

Encadré n°5 - Référence n°[32]

### Effect of chemical kinetics uncertainties on hydrocarbons production in the stratosphere of Neptune

M. Dobrijevic and J.P. Parisot

*Observatoire de Bordeaux, BP 89, 33270 Floirac, France*

*Planet. Space Sci.*, **46**, (5), pp. 491-505. 1998

**Abstract.** The imprecise nature of reaction and photolysis rates used in photochemical models can introduce significant uncertainties on computed concentrations. In this paper, we use a box photochemical model of hydrocarbons in the atmosphere of Neptune. The scheme of reactions derived from Dobrijevic (1996) contains 32 species and 189 reactions. The set of continuity equations is integrated with the method of Gear (Gear, 1971). A Monte-Carlo technique is used to introduce random uncertainty in rate coefficients and to estimate uncertainties in computed concentrations. Significant deviations from mean value have been obtained : 100% for C2-compounds, 200% for C3-compounds and more than 2000% for higher hydrocarbons. Implications for one-dimension photochemical models are discussed.

## 2.5 Effet des incertitudes sur les résultats d'un modèle photochimique

### 2.5.1 La méthodologie

Une méthode permettant d'étudier les effets des incertitudes des constantes de réaction sur les résultats d'un modèle photochimique a été décrite dans [32] (voir encadré 5). Nous allons rappeler très brièvement la technique ici. Un organigramme général de la méthode est présenté sur la figure 5.1.

#### La détermination du schéma chimique

La première étape consiste à créer un schéma réactionnel pour lequel le facteur d'incertitude de chaque réaction est déterminé. Dans nos premiers travaux (voir encadrés 5 et 6) nous avons fait une estimation grossière de ces facteurs qui étaient tous fixés à 1.5 pour les coefficients de photodissociation et 2.0 pour les vitesses de réaction. L'objectif était de montrer qu'il est important de tenir compte des incertitudes des constantes de réaction dans les modèles photochimiques, il n'était pas de quantifier précisément les incertitudes des abondances des composés. La technique a été utilisée avec un modèle de cinétique chimique sans transport (0D) pour Neptune [32] puis avec un modèle photochimique avec transport (1D) pour Saturne [34]. Dans une étude récente, la détermination des incertitudes des constantes de réaction a été effectuée pour la photochimie de Titan [44] à partir d'une étude bibliographique conséquente. Il est possible alors d'estimer une incertitude "réelle" des résultats du modèle photochimique.

#### La méthode de Monte-Carlo

La connaissance des facteurs d'incertitude des constantes de réaction permet de définir une densité de probabilité ou PDF (Probability Density Function) pour chaque réaction (et processus de photodissociation). A partir de la PDF de chaque réaction, une méthode de type Monte-Carlo permet de générer un nouveau jeu de constantes de réaction puis de calculer les abondances de

Encadré n°6 - Référence n°[34]

**Effect of chemical kinetic uncertainties on photochemical modeling results :  
Application to Saturn's atmosphere**

M. Dobrijevic, J. L. Ollivier, F. Billebaud, J. Brillet, and J. P. Parisot

*Observatoire de Bordeaux, BP 89, 32270 Floirac, France*

*Astron. and Astroph.*, **398**, 335–344. 2003.

**Abstract.** Reaction rates included in photochemical models of planetary atmospheres carry with them a level of imprecision. This imprecision leads to an uncertainty in computed mole fractions of chemical species. We present estimations of the uncertainties on mole fraction profiles, obtained using a 1-D photochemical model applied to the study of hydrocarbon compounds in Saturn's atmosphere. We calculate the uncertainties as a function of altitude for each compound and derive the mean value and the standard deviation of the mole fraction. We show that the uncertainties on the mole fraction of hydrocarbons determined from a photochemical model are very significant. Ethane and acetylene, the most abundant hydrocarbons in Saturn's atmosphere after methane, are affected by an uncertainty factor of about 1.5, and the mole fraction of complex hydrocarbons, which are the products of a more complex chemistry, are affected by a large uncertainty factor which can reach 24. We discuss the implications for the determination of the eddy diffusion coefficient. In particular, we show that uncertainties on the calculated mole fractions produce a large uncertainty on the eddy diffusion coefficient profile in the lower atmosphere.

chaque composé à l'aide d'un modèle 0D ou 1D (voir figure 5.1). En faisant de nombreux tirages, on obtient un échantillon représentatif des PDF des abondances de chaque composé. Bien-sûr, le nombre de tirages doit être suffisamment grand pour que la distribution des abondances soit statistiquement significative. L'avantage des simulations de type Monte-Carlo est de pouvoir balayer l'ensemble de l'espace des données d'entrée (les constantes de réaction). Il est cependant indispensable de faire un compromis entre le temps de calcul et la précision de la PDF souhaitée. Dans le cas des modèles photochimiques à 1 dimension (ou plus), la PDF est très difficile à obtenir car elle nécessite des temps de calculs très importants.

**Modèle cinétique 0D versus modèle 1D.** L'avantage des méthodes 0D réside dans le faible temps de calcul nécessaire pour calculer les concentrations. Ces méthodes peuvent donc tout à fait être insérées dans des programmes de type Monte-Carlo qui nécessitent un très grand nombre de tirages. Le principal inconvénient de ces méthodes est de ne pas tenir compte du transport qui un processus important dans les atmosphères planétaires. En règle générale, il n'est pas possible d'obtenir, avec un modèle photochimique des hydrocarbures à 0D, un état stationnaire. La photodissociation du méthane n'étant jamais compensée par le transport, la concentration de ce dernier diminue inexorablement en entraînant la fin de la production de tous les autres composés qui diminuent à leur tour à cause de la photodissociation. L'avantage des modèles 1D est au contraire de tenir compte des processus de transport verticaux (mais pas horizontaux). Le principal inconvénient, et il est de taille, c'est que le temps de calcul est très long et il n'est souvent pas possible d'intégrer un modèle 1D dans un programme de type Monte-Carlo sans faire quelques concessions importantes. L'une d'elles, c'est qu'il est impossible de s'assurer (avec des temps de calcul raisonnables) que le modèle atteint un état stationnaire pour chaque nouveau jeu de vitesses de réaction.

## D'autres méthodes

D'autres méthodes peuvent être utilisées pour déterminer les incertitudes sur les résultats du modèle.

Les dérivées au premier ordre des sorties du modèle en fonction des entrées du modèle permettent d'avoir des estimations locales des incertitudes. Nous reviendrons sur les méthodes locales dans le chapitre 3.

Les approches d'ensemble se basent sur un ensemble de modèles censés rendre compte des différentes incertitudes et être représentatifs de l'étendue de ces incertitudes (voir [51] pour les références). Par exemple, dans ce cadre, on pourrait utiliser avec un modèle dit de référence (pour lequel on a prédéfini un jeu de paramètres, une résolution numérique...), les schémas chimiques « nominaux » provenant de différents auteurs. A condition que ces schémas aient été créés de manière complètement indépendante et d'avoir plusieurs schémas (3 ou 4 au minimum), on pourrait estimer grossièrement l'impact global des incertitudes sur le schéma chimique sur les abondances calculées par le modèle de référence. Dans la pratique, cette méthode n'est pas possible. Il existe peu de chercheurs spécialisés dans la modélisation photochimique des atmosphères des planètes géantes et de Titan. De plus, les schémas réactionnels utilisés par ces auteurs sont généralement des mises à jour de schémas publiés par ailleurs. Il n'existe que très peu de revues critiques des schémas réactionnels. Enfin, compte tenu de leur caractère hautement non linéaire, il n'est pas possible de déterminer a priori, si les quelques schémas choisis au départ sont représentatifs de l'étendue des incertitudes qui leur sont attachées. Il est donc peu probable que les résultats d'une telle méthode soient effectivement représentatifs. Finalement, cette méthode ne nous apprend rien sur la manière de comparer les schémas réactionnels entre eux. Cela ne nous dit pas quel est le meilleur d'entre eux (voir aussi le paragraphe 2.4.3 sur ce sujet).

### 2.5.2 Le problème spécifique des coefficients de photodissociation

Certaines quantités utilisées dans les modèles dépendent de l'abondance des composés. Il y a donc un couplage qui n'est pas pris en compte systématiquement dans le modèle afin de le simplifier. Ce découplage détruit une partie des non linéarités du système qui peut être préjudiciable sur la pertinence des résultats du modèle.

Dans la revue photochimique que nous avons publiée pour Titan [44], nous avons fait une estimation des incertitudes sur les coefficients de photodissociation en tenant compte seulement des incertitudes sur les sections efficaces et les rapports de branchement. La prise en compte de ces incertitudes et de celles des vitesses de réaction nous ont permis d'obtenir les incertitudes sur les abondances (voir le paragraphe suivant). Pour être complet, il faudrait à partir de ces résultats, estimer les incertitudes sur les coefficients de photodissociation en utilisant un modèle de transfert radiatif (voir équation 1.6).

Il est difficile pour l'instant d'estimer l'importance que ce couplage pourrait avoir sur les résultats du modèle. Il est possible qu'il faudra plusieurs itérations entre le modèle photochimique et le modèle de transfert radiatif avant d'obtenir une convergence des résultats. Ceci demanderait des temps de calcul très importants, voire prohibitifs. Par ailleurs, il n'est pas complètement exclu que le couplage ne permette pas d'obtenir une convergence des distributions. A chaque itération, les incertitudes sur les abondances et les coefficients de photodissociation pourraient continuer d'augmenter. Nous envisageons de travailler sur ce problème, en utilisant notamment le code de transfert radiatif à 2D que nous avons développé [4].

### 2.5.3 Les principaux résultats

Les résultats obtenus à partir du modèle 0D (Neptune) et des modèles 1D (Saturne et Titan) montrent que la connaissance actuelle de la chimie des hydrocarbures est très insuffisante.

Encadré n°7 - Référence n°[45]

### Photochemical kinetics uncertainties in modeling Titan's atmosphere : first consequences

E. Hébrard<sup>a</sup>, M. Dobrijevic<sup>b</sup>, Y. Bénilan<sup>a</sup> and F. Raulin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA, CNRS, Université Paris XII, Université Paris VII UMR 7583), 94010 Créteil Cedex, France*

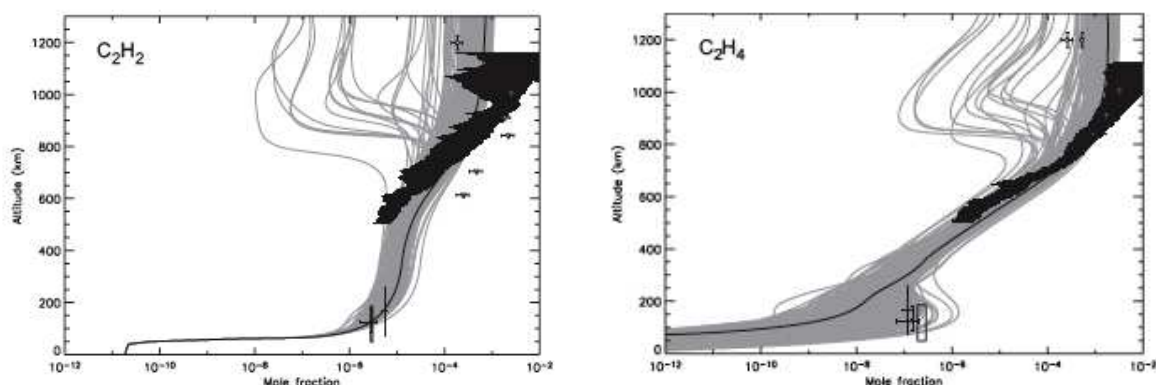
<sup>b</sup>*Laboratoire d'Astrodynamique, d'Astrophysique et d'Aéronomie de Bordeaux (L3AB/OASU, CNRS, Université Bordeaux 1 UMR 5804), 33270 Floirac, France*

*Planet. Space Sci.* In press. 2007.

**Abstract.** Uncertainties carried by the different kinetic parameters included in photochemical models of planetary atmospheres have rarely been considered even if they are supposed to be contributing mostly to the inconsistencies between observations and computed predictions. In this paper, we report the first detailed analysis of the propagation of uncertainties carried by the reactions rates coefficients included in an up-to-date photochemical model of Titan's atmosphere. Monte-Carlo calculations performed on these reaction rates coefficients have been used to introduce their uncertainties and to investigate their significance on the photochemical modeling of Titan's atmosphere. Crude approximations in the implemented physical processes have been adopted to limit the number of free parameters. This allows us to pinpoint specifically the importance of chemical processes uncertainties in Titan's photochemical models and to evaluate their chemical robustness. First implications of this preliminary study related to purely chemical rate coefficients uncertainties are discussed. They are important enough to question indeed any comparisons between theoretical models with observations as well as any potential conclusions subsequently inferred. Since the latest missions, such as Cassini-Huygens, are likely to induce an ever-increasing interest for such kind of comparing studies, our conclusions show that it is crucial to reform the way we think of, and use, current photochemical models to understand the processes occurring in the atmospheres of the outer Solar System.

Sans parler de l'incomplétude du schéma réactionnel, les seules incertitudes sur les constantes de réaction engendrent des incertitudes sur les abondances théoriques plus importantes que les incertitudes sur les données provenant des observations. La principale conséquence est qu'il est difficile, voire parfois impossible, de contraindre fortement certains paramètres physiques ou chimiques de ces atmosphères. En fait, la comparaison des résultats d'un modèle photochimique et des observations, en tenant compte de leurs incertitudes respectives, peut éventuellement permettre de contraindre certains paramètres en leur associant une valeur moyenne et une incertitude. Par exemple, en principe, on devrait pouvoir déterminer la gamme des valeurs possibles du coefficient de diffusion turbulent  $K(z)$  en tenant compte des incertitudes. Dans la pratique, cela est difficile car il faut générer un très grand nombre de tirages. Pour chaque profil de  $K(z)$ , il faut obtenir les distributions des abondances avec une précision suffisante pour les comparer avec les observations. Une première ébauche a été tentée dans [34].

Un autre résultat important que nous avons obtenu est que l'incertitude chimique sur les abondances est d'autant plus importante que le composé est lourd. Ceci se comprend aisément puisque le nombre de voies réactives incluant ces composés croît fortement avec leur taille. On remarque cependant que cette tendance ne se généralise pas systématiquement à tous les composés. C'est une indication supplémentaire de l'incomplétude du schéma réactionnel.



**Figure 2.3** – Profils d’abondances de  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  dans l’atmosphère de Titan. En trait noir, le profil nominal. En traits gris, les 499 autres profils générés par la méthode de Monte-Carlo. Plusieurs observations et leurs incertitudes sont données (voir [45] pour le détail).

**L’apport des modèles 1D.** Est-il nécessaire d’utiliser un modèle 1D pour déterminer les incertitudes chimiques des composés ? Les résultats que nous avons obtenus et la comparaison avec des travaux antérieurs [42] montrent que le transport est clairement impliqué dans la propagation des incertitudes chimiques dans les modèles 1D. Cependant, les effets du transport diffèrent d’un composé à l’autre, augmentant ou diminuant les incertitudes chimiques. Il est donc difficile d’extrapoler les résultats d’un modèle 0D à ceux d’un modèle avec transport. Il serait intéressant de voir comment ces mêmes incertitudes se propagent dans un modèle 2D (mais le temps de calcul semble hors de portée pour l’instant...).

**L’apport des modèles 2D.** Les modèles 1D améliorent les modèles purement cinétiques on y ajoutant du transport vertical. La suite logique est d’inclure dans les modèles photochimiques le transport horizontal ; on parle alors de modèles 2D. De tels modèles permettent de déterminer les variations des abondances en fonction de la latitude. Ces données sont très intéressantes quand on dispose notamment de données observationnelles avec une résolution spatiale permettant de différencier plusieurs latitudes. Nos travaux montrent cependant que les incertitudes sur la chimie des hydrocarbures sont telles actuellement qu’elles limitent la pertinence de ce type de modèle. Par exemple, le modèle 2D développé par [49] dans le cas de Titan montre pour  $C_2H_2$  des variations latitudinales entre  $+50^\circ$  et  $-50^\circ$  d’un facteur 2 sur l’abondance entre 200 et 300 km d’altitude. A ces mêmes altitudes, l’incertitude chimique de ce composé est du même ordre de grandeur. Il n’est donc pas possible de différencier l’effet des incertitudes chimiques de celui de la latitude...

#### 2.5.4 Les difficultés rencontrées

Nous avons mis en évidence, lors de ces travaux, plusieurs difficultés liées à l’utilisation de la méthode de type Monte-Carlo. On peut citer par exemple :

- Le nombre de tirages doit être important pour obtenir des distributions statistiquement significatives (donc des temps de calcul très importants).
- La distribution des composés dépend de la nature du composé et de l’altitude. Certaines distributions sont normales, d’autres sont log-normales. Les valeurs moyennes ne coïncident pas toujours avec les valeurs nominales. Il est donc difficile d’établir un seul critère statistique pour caractériser l’ensemble des composés et des altitudes.

- Lorsqu'on modifie les vitesses de réaction par Monte-Carlo, on modifie la chimie de manière relativement importante et le modèle peut mettre beaucoup de temps pour retrouver un état stationnaire. Dans l'état actuel de nos travaux, nous n'avons pas fait d'étude précise de la convergence (pour limiter le temps de calcul). Nous ne savons donc pas, par exemple, si les profils à l'état stationnaire seraient plus dispersés ou moins dispersés.
- La comparaison avec les observations nécessiterait l'utilisation d'un programme de transfert radiatif I.R. ou millimétrique par exemple. Il n'est pas aisé de faire de tels calculs à partir d'une distribution d'abondances (voir le chapitre 5).
- L'un des résultats remarquables du modèle photochimique de Titan [45] est la forme des distributions des abondances de la plupart des hydrocarbures. On remarque des profils qui s'écartent de la majorité des autres profils de plusieurs ordres de grandeurs (voir les deux exemples de la figure 2.3). Ces profils semblent montrer que selon les valeurs de certaines réactions, la chimie de certains composés s'effectue selon des sous-schémas réactionnels différents. On serait alors face à une sorte de bifurcation.

Nous verrons dans les chapitres suivants comment surmonter quelques unes de ces difficultés. Nous verrons aussi le bénéfice apporté par l'étude de la propagation des incertitudes chimiques sur la compréhension des processus physico-chimiques des atmosphères planétaires.

## 2.6 Conclusion

Les modèles photochimiques, quelle que soit leur complexité, utilisent des schémas réactionnels dont les constantes, mesurées en laboratoire, ou déduites de mesures effectuées en laboratoire, sont plus ou moins imprécises. La communauté planétologique s'intéresse peu pour l'instant à l'impact de ces incertitudes sur les résultats des modèles photochimiques. Dans ce chapitre, nous avons fait le bilan des travaux que nous avons entrepris ces dernières années sur la photochimie des hydrocarbures (chimie adaptée aux planètes géantes et Titan). Nous montrons que les incertitudes chimiques sont tellement importantes, qu'elles remettent en cause l'utilisation même des modèles photochimiques. En particulier, les incertitudes théoriques sont plus importantes que les incertitudes sur les données issues des observations. Il devient alors difficile, voire impossible, de contraindre certains paramètres essentiels dans l'étude des atmosphères planétaires (comme le coefficient de diffusion turbulente, les flux externes, etc.).

Nous montrons par ailleurs, qu'il n'y a aucune légitimité à utiliser des modèles de plus en plus complexes. L'augmentation du nombre de dimension (0D, 1D, 2D), l'augmentation du nombre des processus physico-chimiques considérés (nature fractales des aérosols, chimie des ions, etc.), l'augmentation de la complexité des schémas réactionnels (prise en compte des C6, C7 et au-delà) ne garantissent pas une amélioration du modèle. Selon les questions scientifiques que l'on se pose, il faut utiliser des modèles élaborés ou simples. L'important est de bien connaître les limitations de chacun de ces modèles. Nos travaux participent à déterminer ces limitations.

Nous avons montré, cependant, qu'il est en fait très difficile d'évaluer correctement les incertitudes théoriques. Même en se focalisant sur les incertitudes chimiques, il reste beaucoup de recherches à effectuer. On peut citer par exemple l'impact des incertitudes des abondances théoriques sur l'évaluation des coefficients de photodissociation. Par ailleurs, il est difficile d'estimer l'importance de l'incomplétude des schémas réactionnels sur la pertinence des modèles photochimiques.

La conclusion de nos travaux n'est pas qu'il faille jeter la modélisation photochimique des hydrocarbures aux oubliettes. Il est clair cependant que notre démarche est très différente de celles employées par nombre de spécialistes de la modélisation photochimique comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1. Nous verrons dans les chapitres suivants comment les études présentées ici peuvent servir à améliorer ces modèles. Nous verrons aussi que des résultats nouveaux sur la physico-chimie de Titan peuvent émerger de l'étude de la propagation des incertitudes dans

les modèles.



## Chapitre 3

# Les réactions clefs dans un schéma photochimique

### 3.1 Introduction

La photochimie des planètes géantes et de Titan est dominée par les hydrocarbures. Les modèles photochimiques incorporent plusieurs centaines de réactions afin de rendre compte de l'abondance des composés observés dans ces atmosphères. Chaque réaction implique plusieurs composés, ce qui engendre un couplage important entre tous les composés et qui rend l'étude et la compréhension du système chimique difficile. Lorsqu'on s'intéresse à un composé en particulier, on cherche à connaître les principaux processus chimiques (on n'abordera pas les processus physiques dans ce chapitre) qui sont responsables de son origine et de l'évolution de sa concentration. L'objectif est de déterminer un schéma réactionnel simplifié (de quelques réactions) qui résume les principaux processus responsables de la production et de la perte chimique du composé choisi. Pour cela, on cherche donc à déterminer les réactions clefs, c'est-à-dire les réactions qui sont les plus fortement couplées à la concentration de ce composé.

Un chemin de production est la suite des processus photochimiques qui relient deux composés. Dans le cas de la photochimie des hydrocarbures dans les atmosphères des planètes géantes et de Titan, le composé de départ est le méthane ( $\text{CH}_4$ ). La photodissociation du méthane produit des radicaux (comme  $\text{CH}_3$ ) qui sont les précurseurs d'une chimie très riche. Des composés à plusieurs atomes de carbone ont en effet été détectés dans ces atmosphères ( $\text{C}_6\text{H}_6$  par exemple a été détecté dans l'atmosphère de Titan). Il s'agit donc en pratique de rechercher l'ensemble des réactions clefs qui, partant de la photodissociation du méthane, mènent à la production de ces composés.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que les vitesses de réactions ne sont pas connues précisément dans les conditions environnementales des atmosphères des planètes géantes et de Titan. Il est impossible, et éventuellement inutile, de faire une campagne de mesures expérimentales exhaustive pour les centaines de réactions des modèles. La détermination des réactions clefs permet de focaliser l'étude des expérimentateurs et théoriciens sur les constantes de réaction qui joueraient un rôle prédominant dans la photochimie. L'objectif est que chaque nouvelle mesure d'une constante de réaction clef puisse améliorer les résultats du modèle, c'est-à-dire notre compréhension du système et nos prédictions. De plus, la détermination des réactions importantes peut permettre de réaliser des schémas réactionnels simplifiés qui peuvent ensuite être utilisés dans des modèles nécessitant une chimie simple (comme les modèles photochimiques à 2 dimensions, incluant les transports verticaux et horizontaux). Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 4.

Pour ces raisons, la recherche des réactions clefs dans un schéma réactionnel est un aspect très

important, voire primordial, de l'étude de la photochimie des atmosphères planétaires. L'objectif de ce chapitre est de présenter et de comparer différentes méthodes permettant de déterminer les réactions clefs (ou les chemins de production clefs) dans un schéma photochimique. Après une présentation rapide de la méthodologie dans le paragraphe 3.2, nous appliquons sur un même schéma réactionnel des méthodes locales (paragraphe 3.3) et des méthodes globales (paragraphe 3.4). Les avantages et inconvénients de chaque approche sont discutés à chaque étape.

## 3.2 La méthodologie

### 3.2.1 Les différents types d'approche

On peut diviser les différentes méthodes en deux types d'approches : les méthodes exactes (ou locales) et les méthodes statistiques (ou globales). Il ne s'agit cependant pas, dans ce chapitre, de présenter toutes les méthodes que l'on pourrait trouver dans la littérature. Nous allons voir essentiellement les méthodes qui sont généralement utilisées ou que nous développons actuellement pour l'étude de la photochimie des atmosphères planétaires. J'invite le lecteur souhaitant compléter ce travail de lire l'intéressante revue écrite sur le problème de l'étude de l'analyse de sensibilité dans les modèles chimiques par [68].

#### Les méthodes exactes ou locales

Les méthodes sont dites locales quand on cherche à connaître l'importance relative de chaque réaction dans la production ou la perte d'un composé. On passe donc d'un composé à un autre pour étudier un **chemin de production**. Dans l'étude du système chimique, on ne considère que les valeurs nominales des constantes de réaction (voir chapitre 2). On travaille donc sur les concentrations nominales obtenues à partir de ce jeu de réactions. Ces méthodes étant locales, elles ne tiennent pas compte d'éventuels effets non linéaires du système chimique.

Les méthodes que nous allons étudier sont les suivantes :

- Le calcul des taux de production et de perte. On calcule l'importance relative de chaque réaction dans la production ou la perte d'un composé.
- L'étude des graphes à transmissions de signaux. Tous les chemins et boucles du système chimique sont déterminés afin de calculer l'importance relative de chaque chemin.
- L'analyse de sensibilité. On calcul les coefficients de sensibilité afin de déterminer l'importance de la variation de la concentration d'un composé en réponse à la variation d'une constante de réaction.

#### Les méthodes statistiques ou globales

Ces méthodes sont basées sur la technique suivante : on fait varier les vitesses de réaction (avec une amplitude que l'on se fixe ou en accord avec leurs incertitudes) et on regarde comment cette variation se propage dans le système. Toutes les constantes de réactions sont modifiées à chaque calcul des concentrations et les effets non linéaires éventuels peuvent donc être mis en évidence. On effectue un grand nombre de tirages et on regarde les distributions des concentrations pour un temps donné. Cette technique est a priori plus adaptée aux systèmes chimiques atmosphériques puisqu'ils sont régis par des équations non linéaires et couplées et parce que les constantes de réactions sont mal connues dans les gammes de température des atmosphères étudiées (voir chapitre 2).

Les méthodes que nous allons étudier sont les suivantes :

- Méthode de type Monte-Carlo. On balaie l'espace des constantes de réaction par tirage Monte-Carlo en accord avec les facteurs d'incertitudes de chaque réaction. Après un grand nombre de simulations, on obtient la distribution des concentrations de chaque composé.

Altitude (km)	800
Temps de vie du CH <sub>4</sub> (s)	$3.039 \cdot 10^7$
Fraction molaire de CH <sub>4</sub>	$3.029 \cdot 10^{-2}$
Fraction molaire de H <sub>2</sub>	$2.617 \cdot 10^{-3}$
Température (K)	166.8
Concentration totale (cm <sup>-3</sup> )	$1.557 \cdot 10^{11}$

**Table 3.1** – Conditions utilisées dans le modèle 0D correspondant à 800 km dans l’atmosphère de Titan.

Le calcul des coefficients de corrélation permet ensuite de déterminer les corrélations fortes entre un composé et certaines réactions.

- Méthode de type « plan expérimental » (« experimental design » en anglais). Les valeurs des constantes de réaction sont judicieusement choisies de telle manière à ne calculer les concentrations que pour un ensemble réduit de simulations. Cette méthode permet ensuite de déterminer les constantes de réaction importantes.

### 3.2.2 Application à l’étude de la chimie des hydrocarbures dans l’atmosphère de Titan

Afin de comparer les différentes approches et de présenter les avantages et inconvénients éventuels de chacune d’elles, nous avons étudié un schéma chimique assez simple. Ce schéma permet notamment de faire une étude de graphe et des tirages de type Monte-Carlo sans demander des temps de calcul prohibitifs. Par ailleurs, il est préférable d’étudier un schéma suffisamment général qui ne favorise pas trop un type de processus chimique par rapport à un autre. Dans les atmosphères de planète, ce sont les photodissociations qui dominent la chimie à très haute altitude. A basse altitude, ces processus sont très faibles. Nous avons donc choisi d’étudier une zone atmosphérique où les coefficients de photodissociation ne sont pas trop importants et assurent un bon couplage entre les différents composés. Afin de focaliser l’étude sur les processus chimiques, nous avons restreint l’étude à des modèles à 0 dimension (0D ou modèle de boîte) ou seule la cinétique chimique est incluse dans l’équation de continuité de chaque composé (voir chapitre 1). Le transport peut en effet accentuer ou diminuer certains effets émergents de la chimie (voir par exemple [45] et [6]).

À partir du schéma réactionnel que nous avons créé pour Titan [44], nous avons extrait un schéma de réactions correspondant à une altitude de 800 km. Les constantes de réaction, les facteurs d’incertitude et les conditions initiales utilisées pour le modèle chimique 0D correspondent donc aux conditions qui règnent à cette altitude dans l’atmosphère de Titan (voir table 3.1). À l’exception de CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>, les concentrations de tous les composés sont nulles initialement.

Le schéma réactionnel est restreint aux hydrocarbures à 2 atomes de carbones. De plus, il n’y a pas de composés puits (composés qui sont produits par une réaction et qui ne sont pas détruits). Le schéma est composé finalement de 48 réactions (processus de photodissociation compris) et de 12 composés. La liste est présentée dans la table 3.2. Certaines réactions sont des réactions à trois corps. Le troisième corps n’apparaît pas dans la table mais les vitesses de réaction ont été calculées en prenant en compte ce troisième corps. Pour le détail des réactions, il faut se reporter à la revue faite par [43] et [44].

Le système de 48 équations de continuité est résolu par la méthode de Gear qui est bien adaptée à la résolution des systèmes chimiques où les constantes de réaction sont très différentes (certains composés évoluent beaucoup plus rapidement que d’autres en fonction du temps).

Les concentrations sont calculées en fonction du temps. Dans un modèle 0D, les phénomènes de transport ne sont pas pris en compte et il n’est généralement pas possible d’obtenir un état

n°	Réaction	Constante de réaction	Facteur d'incertitude
1	$\text{H}_2 + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{H}$	3,887E-10	1,50
2	$\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	1,735E-08	1,50
3	$\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow 3\text{CH}_2 + \text{H} + \text{H}$	1,205E-09	1,50
4	$\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow 1\text{CH}_2 + \text{H}_2$	1,281E-08	1,50
5	$\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H}$	1,533E-09	1,50
6	$\text{CH}_3 + h\nu \rightarrow 1\text{CH}_2 + \text{H}$	1,822E-06	1,50
7	$\text{C}_2\text{H}_2 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	2,669E-08	1,50
8	$\text{C}_2\text{H}_4 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	2,050E-07	1,50
9	$\text{C}_2\text{H}_4 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$	1,402E-07	1,50
10	$\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	1,362E-08	1,50
11	$\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{H}$	1,101E-08	1,50
12	$\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2$	1,198E-08	1,50
13	$\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu \rightarrow \text{CH}_4 + 1\text{CH}_2$	7,411E-09	1,50
14	$\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	2,437E-09	1,50
15	$\text{H} + 1\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	2,710E-10	2,60
16	$\text{H} + 3\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	1,820E-10	48,74
17	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	1,250E-10	2,87
18	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	3,000E-12	3,91
19	$\text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CH}_2 + \text{H}$	1,567E-14	5,71
20	$\text{CH} + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	1,990E-10	2,60
21	$\text{CH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	1,558E-10	6,85
22	$\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	1,704E-10	2,85
23	$1\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	1,200E-10	1,64
24	$1\text{CH}_2 + 1\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$	5,000E-11	2,60
25	$1\text{CH}_2 + 3\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$	3,000E-11	2,60
26	$1\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	3,000E-11	2,60
27	$1\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	5,900E-11	1,95
28	$1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}$	3,000E-11	3,91
29	$1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	1,500E-11	3,91
30	$1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	1,900E-10	2,60
31	$3\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	5,000E-15	3,91
32	$3\text{CH}_2 + 3\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$	1,636E-11	4,12
33	$3\text{CH}_2 + 3\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	5,300E-11	2,60
34	$3\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	7,000E-11	4,12
35	$3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}$	3,000E-11	3,91
36	$3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	3,000E-11	3,91
37	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	1,900E-12	3,27
38	$\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	3,024E-14	2,47
39	$\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	6,320E-13	1,85
40	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	3,000E-12	3,91
41	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2$	3,234E-11	1,48
42	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	2,400E-12	3,27
43	$1\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CH}_2 + \text{H}_2$	1,260E-11	2,60
44	$1\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 3\text{CH}_2 + \text{CH}_4$	1,200E-11	2,60
45	$1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	8,140E-11	2,60
46	$1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	2,300E-11	2,60
47	$1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	3,600E-11	2,60
48	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	8,227E-15	4,53

**Table 3.2** – Schéma réactionnel simplifié de l’atmosphère de Titan à 800 km. Les coefficients de photodissociation sont en  $\text{s}^{-1}$  et les vitesses de réaction sont en  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ .

stationnaire. Le modèle 0D n'est donc pas directement comparable avec les processus se déroulant dans une atmosphère planétaire. Cependant, il est possible d'obtenir des concentrations à peu près représentatives à condition de s'intéresser aux concentrations obtenues au bout d'un temps à peu près égal au temps de vie chimique du méthane. Ainsi, la concentration du méthane n'est pas encore tombée à zéro. Les concentrations des composés comme  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  sont proches de leur maximum et compatibles avec celles observées dans les atmosphères. Tous les résultats présentés dans la suite correspondent aux concentrations obtenues après un temps de  $10^7$  s. Par ailleurs, nous allons nous intéresser principalement au composé  $C_2H_4$  qui est impliqué dans 15 réactions et photodissociations, ce qui assure un couplage suffisant avec les autres composés.

**Remarque.** Les résultats présentés dans la suite dépendent du temps d'intégration. Les réactions clefs ne sont donc pas celles que l'on obtiendrait à l'état stationnaire dans un modèle 1D. Il s'agit ici de discuter différentes méthodes, pas de présenter des résultats directement exploitables par des expérimentateurs.

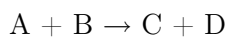
### 3.3 Les méthodes locales

#### 3.3.1 Calcul des taux de production et de perte nominaux

##### Présentation rapide de la méthode

Cette méthode est fréquemment utilisée en planétologie. Pour déterminer l'importance relative de chaque réaction dans la production d'un composé, on calcule les taux de production chimique.

Soit la réaction en phase gazeuse où les composés A et B réagissent entre eux pour former les composés C et D :



Soit  $k$  la vitesse de réaction et  $[A]$  la concentration de A. On note  $P_C$  le taux de production de C qui s'exprime en  $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ . On a :

$$P_C = k * [A] * [B] = P_D \quad (3.1)$$

Le taux de perte de A, se note traditionnellement  $L_A$  et s'exprime en  $\text{s}^{-1}$ . On a :

$$L_A = k * [B] \text{ et } L_B = k * [A] \quad (3.2)$$

La production totale  $P_i$  du composé  $i$  est donnée simplement par :

$$P_i = \sum_j P_i^j \quad (3.3)$$

où  $P_i^j$  est le taux de production de  $i$  via la réaction  $j$ . La production relative du composé  $i$  par la réaction  $j$  est simplement le rapport de  $P_i^j / P_i$ .

##### Résultats

Les concentrations, les taux de production et les taux de perte, obtenus à  $10^7$  s, sont présentés dans la table 3.3. Certains composés, comme  $H_2$ , ont un taux de production très important par rapport à leur taux de perte. C'est l'inverse dans le cas de  $CH_4$ . En revanche, pour comprendre quels sont les processus clefs expliquant l'abondance de  $C_2H_4$ , il faudrait tenir compte de la production de  $C_2H_4$  et de la perte de  $C_2H_4$  puisque les deux taux sont comparables.

n°	Composé	Concentration (cm <sup>-3</sup> )	Taux de production (cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	Taux de perte (cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
1	H <sub>2</sub>	2019110000	190.124	26.539
2	H	2875240000	358.205	108.719
3	CH <sub>4</sub>	2204510000	3.931	175.748
4	CH <sub>3</sub>	52725100	140.517	142.066
5	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub>	27.9964	14.754	14.754
6	<sup>1</sup> CH <sub>2</sub>	95.5566	125.702	125.703
7	CH	246.22	92.487	92.487
8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	751458000	128.219	25.901
9	C <sub>2</sub> H	2655.53	20.056	20.056
10	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	289857000	98.480	100.696
11	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	188565000	23.519	36.938
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53.2894	19.617	19.617

**Table 3.3** – Concentrations et taux de production et de perte des composés à 10<sup>7</sup>s

On va s'intéresser ici aux "réactions clefs" impliquées dans la production de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Il s'agit de déterminer les réactions qui produisent C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ainsi que celles qui produisent les composés qui interviennent dans la production de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et cela jusqu'au composé principal de la photochimie des hydrocarbures qui est le méthane. Seules les réactions pour lesquels les taux sont significatifs sont données.

On commence donc par calculer les taux de production relatifs de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pour chaque réaction. Les réactions prépondérantes en termes de taux de production de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sont (avec entre parenthèse l'importance relative) :

R21 (86%) ; R22 (8%)

Il s'agit maintenant de comprendre comment le composé CH est produit. Les réactions prépondérantes en termes de taux de production de CH sont :

R15 (81%) ; R16 (16%)

Il s'agit maintenant de comprendre comment les composés <sup>1</sup>CH<sub>2</sub> et H sont produits. Les réactions prépondérantes en termes de taux de production de <sup>1</sup>CH<sub>2</sub> sont :

R6 (76%) ; R4 (22%) (●)

Les réactions prépondérantes en termes de taux de production de H sont :

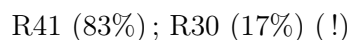
R6 (27%) ; R21 (24%) (!) ; R9 (23%) (!) ; R2 (11%) (●)

On remarque que la réaction R21 apparaît comme une réaction importante pour la production de H alors qu'elle fait intervenir le composé CH qui dépend lui-même fortement de la production de H. De même, la production de H dépend de la dissociation de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Toutes les réactions suivies de (!) correspondent à des **boucles** qui rendent la détermination « à la main » des chemins de production de CH<sub>4</sub> vers C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> difficile. Par ailleurs, plusieurs réactions interviennent avec une importance comparable ce qui engendre une augmentation des possibilités qui devient un peu fastidieuse à étudier (pour ce schéma très simplifié...).

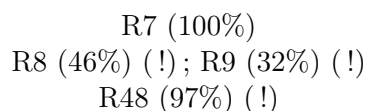
Il s'agit maintenant de comprendre comment le composé CH<sub>3</sub> est produit. Les réactions prépondérantes en termes de taux de production de CH<sub>3</sub> sont :

R17 (27%) (!) ; R2 (27%) (●) ; R27 (18%) (!) (●) ; R23 (16%) (!)

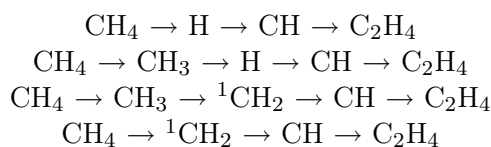
Il s'agit maintenant de comprendre comment le composé  $C_2H_5$  est produit. Les réactions prépondérantes en termes de taux de production de  $C_2H_5$  sont :



Et pour finir, nous avons les réactions de production de  $C_2H$ ,  $C_2H_6$  et  $C_2H_2$  suivantes :



Toutes les réactions suivies de (●) permettent d'identifier par cette méthode les **chemins de production** privilégiés de  $CH_4$  vers  $C_2H_4$ . Voici ci-dessous quelques-uns de ces chemins. Il n'est pas facile de quantifier l'importance relative de chaque chemin à cause des boucles qui interviennent dans la production des composés intermédiaires de chaque chemin. Nous verrons par la suite qu'il existe en fait des milliers de chemins...



On remarque que les composés prépondérants dans la production de  $C_2H_4$  sont  $CH$ ,  $H$ ,  ${}^1CH_2$  et  $CH_3$ .

## Conclusion

Cette méthode traditionnellement utilisée dans les modèles photochimiques (voir par exemple [57]) permet de quantifier, pour un composé donné, l'importance relative de chaque réaction dans le calcul du taux de production total (et du taux de perte total). Comme ces taux dépendent de la concentration des composés impliqués dans les réactions (voir équation 3.1), il est nécessaire d'identifier, pour chaque composé impliqué, leurs taux de production et de perte relatifs, et ainsi de suite jusqu'au composé de départ. Comme on l'a montré dans l'exemple étudié, cette approche devient très vite fastidieuse dès que le nombre de réactions et de composés dans le système est important (les schémas rencontrés dans la littérature comportent plus de 100 composés et 500 réactions). En fait, nous avons montré que l'existence d'un très grand nombre de boucles rend la quantification des différentes voies de production quasi impossible.

Par ailleurs, pour être complète, cette étude nécessiterait de calculer les taux de perte du composé choisi ainsi que les taux de perte de tous les composés impliqués dans son chemin de production. Là encore, les boucles éventuelles rendent impossible, par cette technique, l'évaluation quantitative des taux relatifs.

Cette méthode n'est donc pas adaptée à la recherche de réactions clefs dans des schémas photochimiques. La prochaine méthode va nous permettre de tenir compte des boucles pour quantifier l'importance relative de chaque voie de production.

### 3.3.2 Les graphes à transmission de signaux

#### Présentation rapide de la méthode

La méthode a été décrite dans [28] et [29] (voir encadré 8). Nous rappelons ici quelques notions. Un **graphe orienté** consiste en un ensemble  $N$  de *sommets* (ou de *nœuds*) et une relation binaire  $A$  sur  $N$  où  $A$  est l'ensemble des *arcs orientés* du graphe. La figure 3.1 montre un graphe orienté. Les sommets sont représentés par des rectangles. Chaque paire  $(i, j)$  de  $A$

Encadré n°8 - Référence n°[29]

### A study of chemical systems using signal flow graph theory : application to Neptune

M. Dobrijevic<sup>a</sup>, J. P. Parisot<sup>a</sup>, and I. Dutour<sup>b</sup><sup>a</sup>*L3AB, UMR 5804, France*<sup>b</sup>*Laboratoire Bordelais de Recherche en Informatique (LaBRI), UMR 5800, France*Planetary and Space Sciences, **43**, 15-24, 1995

**Abstract.** Photochemistry of giant planets and their satellites is characterized by numerous reactions involving many chemical species. In the present paper, chemical systems are modeled by signal flow graphs. Such a technique evaluates the transmission of any input into the system (solar flux, electrons...) and gives access to the identification of the most important mechanisms in the chemical system. For a given chemical system, we first evaluate rate coefficients. Then, in order to obtain concentrations of each compound, we integrate the set of continuity equations by Gear's method. Gear's method is chosen rather than another classical method because it is recommended for a system of stiff equations due to the existence of greatly differing time constants. Finally, the technique of signal flow graphs is used. This method is applied to the production of hydrocarbons in the atmospheres of giant planets. In particular, the production of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in the atmosphere of Neptune from the photodissociation of CH<sub>4</sub> is investigated. Different paths of dissociation of CH<sub>4</sub> are possible from L $\alpha$  radiations. A chemical system containing 14 species and 30 reactions including these different paths of dissociation is integrated. The main mechanism of production of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> is identified and evaluated for each model of dissociation. The importance of various reaction paths as a function of time is discussed.

est un arc (ou *arrête*) représenté par une flèche de  $i$  vers  $j$ . On appelle sommet *source* tout sommet du graphe relié à d'autres sommets, mais vers lequel n'est orienté aucun arc. Si à partir d'un sommet donné, il ne part aucun arc orienté, ce sommet est appelé un *puits*. Il est possible d'associer à chaque arc  $(i, j)$  de  $A$  une quantité notée  $g_{ij}$  et appelée le *gain* de l'arc  $(i, j)$ . De même, on peut associer à chaque sommet  $i$  une quantité  $x_i$  qui est appelée le signal du sommet  $i$ . La quantité associée au sommet source reliée au sommet  $i$  est notée  $d_i$ . Si plusieurs sommets sources sont reliés au sommet  $i$ ,  $d_i$  représente la somme des valeurs associées aux sources. Ce type de graphe orienté est appelé **graphe à transmission de signaux** ("Signal Flow Graph", SFG, en anglais) et peut être interprété comme un système de transmission de signaux. Signaux et gains sont reliés par un ensemble d'équations

$$x_i = \sum_{j=1}^N g_{ij} x_j + d_i \quad (3.4)$$

où  $N$  est le nombre de sommets du graphe. Un signal se propage dans le graphe par l'intermédiaire des arcs en traversant successivement plusieurs sommets. On définit un *chemin* comme une liste de sommets différents  $(x_i, x_j, \dots, x_k)$  telle que chaque sommet est relié au suivant par un arc orienté. Une *boucle* est un chemin qui part et aboutit au même sommet. Le gain du chemin (resp. de la boucle) est le produit des gains des arcs composant le chemin (resp. la boucle). Pour plus de détails sur les graphes à transmission de signaux voir [30] et les références citées.

**La méthode de Mason.** Il existe différentes manières de résoudre le système d'équations linéaires 3.4. Mason [52] a montré que l'on peut le résoudre en utilisant une méthode originale



basée sur la théorie des graphes. Considérons le système d'équations 3.4. En associant un graphe à ce système, les inconnues  $x_i$  peuvent être exprimées par la relation :

$$x_i = \sum_{j=1}^N T_{j \rightarrow i} * d_j \quad (3.5)$$

où  $T_{j \rightarrow i}$  est la *transmittance* du sommet  $j$  vers le sommet  $i$  et  $d_j$  est la quantité associée au sommet source reliée à  $j$ . Les inconnues sont donc déterminées lorsque l'on a calculé toutes les transmittances du graphe. La transmittance de  $j$  vers  $i$  s'exprime de la manière suivante :

$$T_{j \rightarrow i} = \sum_{k=1}^{m_{ji}} \frac{G_k \Delta_k}{\Delta} = \sum_{k=1}^{m_{ji}} T_{j \rightarrow i}^k \quad (3.6)$$

où  $m_{ji}$  est le nombre de chemins joignant le sommet source  $j$  au sommet  $i$  et  $G_k$  est le gain du chemin  $k$ . On définit  $T_{j \rightarrow i}^k$  comme la transmittance relative au chemin  $k$  à partir du sommet source  $j$  vers le sommet  $i$ .  $\Delta$  et  $\Delta_k$  sont des quantités qui dépendent du nombre de boucles et des gains des boucles du graphe.

$$\Delta = 1 - \Sigma_1 + \Sigma_2 - \Sigma_3 + \dots \quad (3.7)$$

où  $\Sigma_1$  est la somme des gains de toutes les boucles du graphe,  $\Sigma_2$  est la somme du produit deux à deux des gains de toutes les boucles du graphe en excluant les boucles qui se touchent,  $\Sigma_3$  est la somme du produit trois à trois des gains de toutes les boucles du graphe en excluant les boucles qui se touchent et ainsi de suite. Deux boucles se touchent si elles ont un sommet en commun.  $\Delta_k$  est obtenu à partir de  $\Delta$  en supprimant du calcul les boucles qui ont un sommet commun avec le chemin  $k$ .

Ainsi, une fois que l'on a construit le graphe associé au système, on fait l'inventaire de tous les chemins et de toutes les boucles du graphe. La recherche des chemins et des boucles d'un graphe orienté est à la base de la théorie des graphes. Pour plus de renseignements sur ce sujet voir Henley and Williams ([46]). Ensuite, on détermine toutes les transmittances à l'aide des équations 3.6 et 3.7 et on calcule alors toutes les inconnues du système en utilisant l'équation 3.4. Bien sûr, cette méthode de résolution est beaucoup plus compliquée qu'une méthode classique mais elle permet d'étudier quantitativement comment une information se propage dans le système à partir des sommets sources vers les autres sommets du graphe. Entre deux sommets donnés, l'importance relative de chaque chemin est déterminée à partir des transmittances relatives.

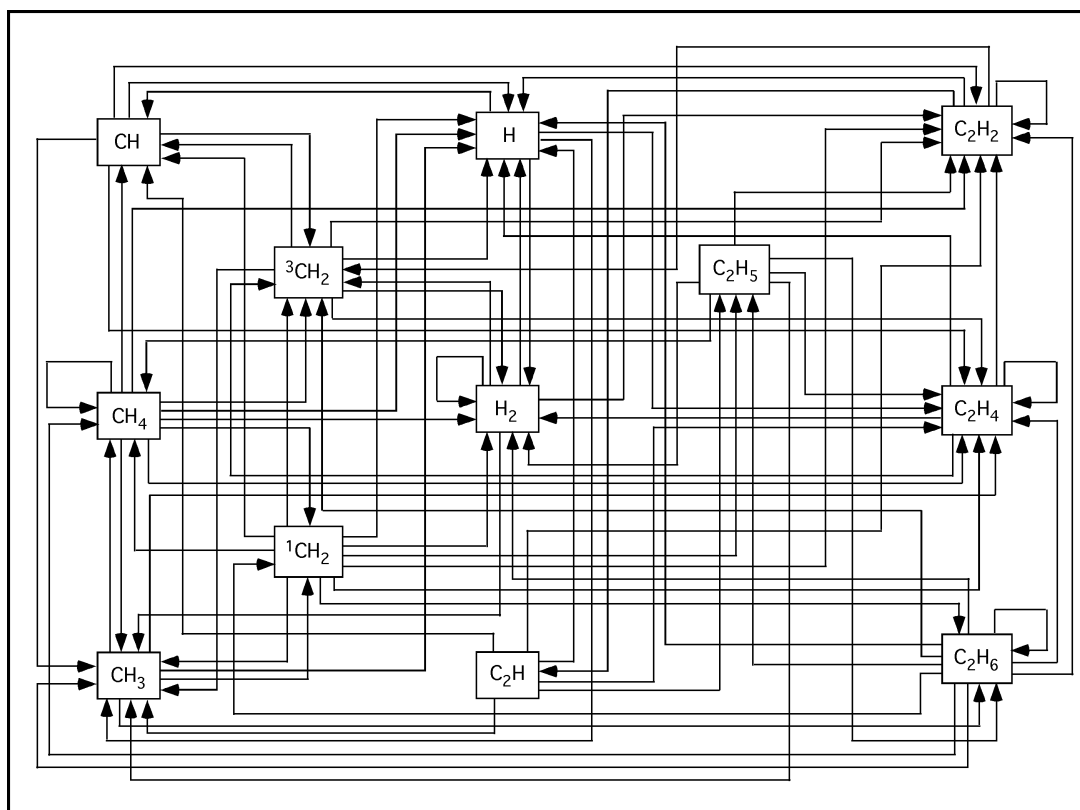
**Application à un système chimique.** Dans [28], nous avons transformé le système d'équations différentielles d'un schéma photochimique en graphe à transmission de signaux. Les inconnues sont les taux de production de chaque composé  $P_i(t)$  et on obtient une équation de la forme :

$$P_i(t) = \sum_{j=1}^N g_{ji}(t) * P_j(t) + \chi_i \quad (3.8)$$

où  $\chi_i$  est assimilable à un terme source qui rend compte du fait que le système n'est pas à l'équilibre stationnaire. Ce système est identique au système 3.4. On peut alors écrire :

$$P_i(t) = \sum_{j=1}^N T_{j \rightarrow i}(t) * \chi_i \quad (3.9)$$

Il ne s'agit pas dans notre cas de calculer les taux de production  $P_i(t)$  par cette méthode mais de calculer les transmittances  $T_{j \rightarrow i}(t)$ . Appliquée à un système chimique, cette méthode permet ainsi de déterminer, entre deux sommets donnés, l'importance relative de chaque chemin et ensuite de déterminer pour chaque arrête du chemin l'importance relative de chaque réaction dans la production d'un composé.



**Figure 3.1** – Graphe à transmission de signaux correspondant au schéma réactionnel de la table 3.2. Le graphe est composé de 12 nœuds et de 75 arrêtes. Par exemple, il y a 4956 chemins différents entre  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

## Résultats

La première étape consiste à construire un graphe à partir du schéma réactionnel de la table 3.2. On met au sommet du graphe les composés et chaque arrête correspond à une réaction entre les deux sommets reliés. Le graphe ainsi obtenu est présenté dans la figure 3.1. La méthode présentée ci-dessus permet ensuite, une fois que l'on a déterminé tous les chemins et toutes les boucles du graphe, de calculer les transmittances entre un composé et tous les autres composés. On peut ainsi déterminer l'importance relative de tous les chemins.

Il y a **11357 chemins** différents entre  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Les principaux chemins sont décrits dans la table 3.4. La transmittance relative  $T_{j \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4}$  de chaque chemin est donnée en pourcent. Pour chaque chemin, les réactions qui contribuent le plus à chaque arrête sont données avec leur importance relative en pourcent.

## Conclusion

On retrouve qualitativement les mêmes résultats que dans la méthode précédente. Ceci est tout à fait normal puisque dans les deux cas, il s'agit de calculer les taux de production et de perte d'un composé. La méthode des graphes à transmissions de signaux présente l'avantage de donner l'importance relative de chaque chemin de manière quantitative en tenant compte des boucles. Cette méthode est donc beaucoup plus efficace que celle qui consiste à calculer "à la main" les contributions individuelles de chaque réaction. L'inconvénient de cette méthode, et elle est de taille, par rapport aux autres méthodes que l'on va voir ci-après, c'est que la complexité

Chemin	Transmittance relative	Arrêtes et réactions impliquées	
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	24%	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{H}$ $\text{H} \rightarrow \text{CH}$ $\text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	R21 (47%); R2 (43%) R15 (84%); R16 (16%) R21 (91%); R22 (9%)
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	16%	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}$ $\text{H} \rightarrow \text{CH}$ $\text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	R2 (73%); R27 (24%) R6 (100%) R15 (84%); R16 (16%) R21 (91%); R22 (9%)
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow {}^1\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	9%	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 \rightarrow {}^1\text{CH}_2$ ${}^1\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}$ $\text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	R2 (73%); R27 (24%) R6 (100%) R15 (100%) R21 (91%); R22 (9%)
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	5%	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2$ $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}$ $\text{H} \rightarrow \text{CH}$ $\text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	R4 (89%); R5 (11%) R23 (87%); R1 (12%) R15 (84%); R16 (16%) R21 (91%); R22 (9%)

**Table 3.4** – Principaux chemins du graphe entre  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$ . La contribution des réactions prépondérantes est donnée pour chaque arrête d'un chemin.

croît énormément lorsque le nombre de sommets et d'arêtes augmentent<sup>1</sup>. Le temps de calcul rend alors cette méthode inutilisable. Pratiquement, il est quasiment impossible d'étudier pour l'instant des schémas réactionnels plus grands que celui qui est présenté dans l'exemple présent.

### 3.3.3 Les coefficients de sensibilité

Dans les deux méthodes précédentes, on juge de l'importance d'une réaction pour un composé donné de manière indirecte en calculant les taux de production et de perte. On peut aussi utiliser une méthode directe pour déterminer l'importance d'une réaction; c'est l'objet des méthodes dites d'analyse locale de sensibilité. Les méthodes d'analyse de sensibilité mesurent l'effet d'un facteur (une constante de réaction dans notre cas) sur la valeur des sorties du modèle (la concentration d'un composé) en faisant l'hypothèse que tous les autres facteurs sont fixés. Ces méthodes sont efficaces si le modèle est linéaire pour tous ses facteurs (voir la revue des différentes méthodes de sensibilité pour les systèmes chimiques [68]).

#### Présentation rapide de la méthode

Soit  $X_0^i(t)$  la concentration d'un composé  $i$ , à l'instant  $t$ , obtenue avec le schéma réactionnel nominal. Soit  $X_j^i(t)$  la concentration d'un composé  $i$ , à l'instant  $t$ , obtenue lorsque la valeur de la vitesse de réaction  $j$  a été modifiée d'un facteur  $F_j$ . Pour chaque réaction  $j$ , le coefficient de sensibilité peut être défini par :

$$S_j^i(t) = \frac{|\ln X_j^i(t) - \ln X_0^i(t)|}{\ln F_j} \quad (3.10)$$

Ce coefficient donne la variation relative de la concentration du composé  $i$  en fonction de la variation relative de la constante de réaction  $j$ . On peut comparer ensuite les coefficients de sensibilité d'un composé donné avec toutes les réactions du système chimique (par exemple, on multiplie individuellement chaque réaction  $j$  par  $F_j$ ). Nous allons étudier deux cas. Dans le premier cas (**cas 1**), le facteur multiplicateur  $F_j$  sera le même pour toutes les réactions ( $F_j=1.2$ ). Dans le second cas (**cas 2**),  $F_j$  est égal au facteur d'incertitude de la réaction  $j$  (voir table 3.2).

<sup>1</sup>A titre d'illustration, si on enlève la réaction R18 dans le schéma initial, le nombre de chemins de  $\text{CH}_4$  à  $\text{C}_2\text{H}_4$  devient égal à 7880, soit 3477 chemins de moins.

Numéro de la réaction ( $j$ )	Coefficient de sensibilité de $C_2H_4$ avec la réaction $j$ ( $S_j^{C_2H_4}(t)$ )	
	Cas 1	Cas 2
R2	0.19	0.20
R4	0.24	0.24
<b>R6</b>	0.35	0.30
R7	0.10	0.11
<b>R8</b>	0.56	0.59
<b>R9</b>	0.37	0.40
R23	0.08	0.08
R48	0.20	0.22

**Table 3.5** – Principaux coefficients de sensibilité de  $C_2H_4$ . Cas 1 : chaque constante de réaction est multipliée par  $F_j=1.2$ . Cas 2 : chaque constante de réaction  $j$  est multipliée par le facteur d'incertitude  $F_j$  provenant de la table 3.2. En gras sont donnés les réactions clefs.

**Remarque.** Les modèles photochimiques 1D des hydrocarbures incorporent des centaines de réactions dans leurs schémas chimiques. Cela signifie qu'il faut exécuter le programme de photochimie autant de fois qu'il y a de réactions pour calculer les coefficients de sensibilité pour un composé donné. Le temps de calcul devenant énorme, cette méthode n'a jamais été appliquée (à ma connaissance) à un modèle 1D. En revanche, une méthode d'analyse de sensibilité comparable à celle que nous présentons ici (modèle 0D) a été effectuée par [74] pour l'atmosphère de Jupiter.

## Résultats

On s'intéresse ici au coefficient de sensibilité de  $C_2H_4$  avec toutes les réactions de la table 3.2. Les résultats sont présentés dans la table 3.5. Seuls les coefficients les plus importants sont donnés. On remarque que les résultats obtenus dans les deux cas sont très proches ce qui montrent que les coefficients de sensibilité de  $C_2H_4$  ne sont pas très sensibles au choix du facteur multiplicateur (on obtient des résultats identiques en divisant les constantes de réaction par  $F_j$ ). On remarque que c'est la réaction R8 qui prédomine devant les réactions R9 et R6. Ces résultats ne semblent pas en accord avec les méthodes indirectes présentées ci-dessus puisque les réactions R8 et R9 (ainsi que R48 et R7) n'apparaissent pas dans la table 3.4. Il faut noter cependant que les résultats des méthodes indirectes ne concernaient pas les processus de pertes de  $C_2H_4$ .

## Conclusion

Traditionnellement, la méthode basée sur le calcul des taux de production est utilisée dans les modèles photochimiques pour déterminer les réactions les plus importantes et faire ensuite des études de sensibilité ou l'on regarde comment l'abondance d'un composé varie si on modifie ces réactions d'un facteur donné (voir par exemple [57]). Le calcul que nous avons effectué ici montre que les réactions ainsi obtenues ne sont pas celles qui correspondent aux coefficients de sensibilité les plus importants car il faudrait prendre en compte aussi l'ensemble des processus de perte. La méthode des taux de production n'est donc pas adaptée à la recherche des réactions clefs dans un schéma photochimique tel que celui que l'on rencontre dans les planètes géantes et Titan.

La méthode d'analyse de sensibilité nécessite d'exécuter le programme de photochimie autant de fois qu'il y a de réactions, elle est donc surtout facile d'utilisation pour les modèles 0D. Par ailleurs, l'étude de sensibilité se fait localement en ne modifiant qu'une réaction à la fois. Cette pratique peut masquer d'éventuels comportements non linéaires qui pourraient apparaître en modifiant plusieurs réactions simultanément. La modification de quelques réactions d'un schéma

particulier pourrait entraîner des effets plus importants sur la concentration d'un composé qu'une réaction unique sur un autre chemin, même si cette dernière est la plus importante compte tenu de son coefficient de sensibilité. Les méthodes pour lesquelles on modifie simultanément l'ensemble des facteurs simultanément sont appelées "méthodes globales" et constituent l'objet du prochain paragraphe.

## 3.4 Les méthodes globales

Les méthodes globales sont des méthodes statistiques qui consistent à modifier simultanément tous les facteurs pour obtenir une distribution des sorties. Dans le cas présent, il s'agit de modifier les constantes de réaction afin d'obtenir un nouveau jeu de réactions et calculer la concentration de chaque composé en fonction du temps. En répétant cette étape un certain nombre de fois, on obtient une distribution des concentrations pour chaque composé sur laquelle on va pouvoir faire une étude statistique et déterminer ensuite les réactions les plus fortement corrélées aux composés.

### 3.4.1 Méthode de type Monte-Carlo

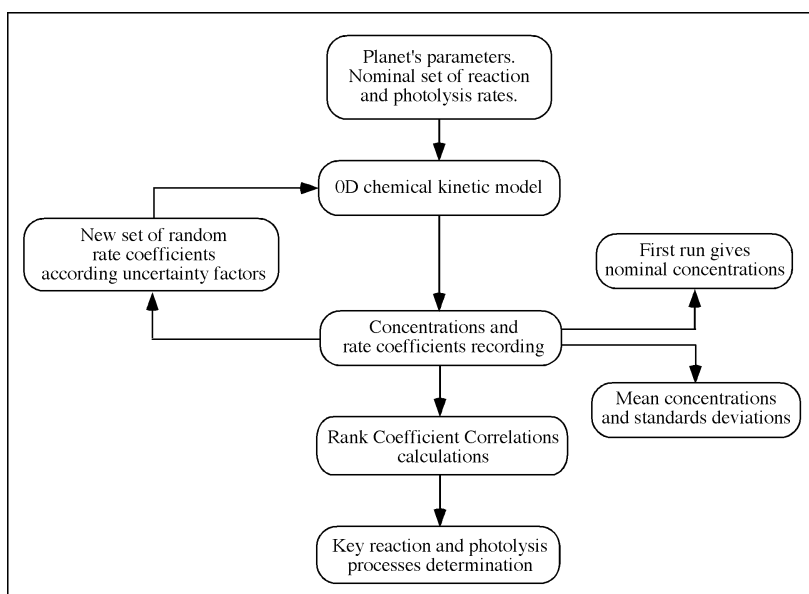
#### Présentation rapide de la méthode

Le principe général de la méthode est présenté sur la figure 3.2. Il s'agit dans un premier temps de déterminer par Monte-Carlo la distribution des concentrations en tenant compte des facteurs d'incertitude des constantes de réaction puis de calculer les taux de corrélation entre les composés et les vitesses de réaction.

**Tirages aléatoires des constantes de réaction.** On part du schéma réactionnel de la table 3.2 qui contient pour chaque réaction  $j$  sa valeur nominale  $k_j$  et son facteur d'incertitude  $F_j$ . On calcule les concentrations avec le modèle cinétique 0D puis on modifie aléatoirement les vitesses de réaction pour obtenir un nouveau jeu de constantes de réaction. La méthode est basée sur le même principe que celui présenté dans le chapitre 2 et publié par [32]. On répète le processus un grand nombre de fois jusqu'à obtenir des distributions de concentrations statistiquement significatives.

Le tirage aléatoire des constantes de réaction a été traité dans la suite de deux façons différentes. Dans le premier cas (noté **cas 1** dans la suite), les facteurs d'incertitude sont tous égaux. On peut choisir ainsi des facteurs d'incertitudes plus ou moins importants et mieux contrôler le comportement du système. Dans le second cas (**cas 2**), les facteurs d'incertitudes sont ceux de la revue photochimique. Comme ces facteurs sont parfois assez importants (parfois supérieurs à 3), on peut obtenir des distributions plus difficiles à interpréter que dans le premier cas. Ce cas simule l'état de nos connaissances actuelles sur ce système chimique.

**Calcul des coefficients de corrélation.** La méthode est basée sur le calcul des coefficients de corrélation de rang de Spearman. Ce coefficient s'apparente au coefficient classique de corrélation de Pearson mais le calcul s'applique au rang des données dans l'échantillon. Ce coefficient permet de détecter l'existence de relations monotones (croissantes ou décroissantes), quel que soit le type de cette relation (linéaire, exponentielle, loi de puissance...). Le coefficient de Spearman est donc très utile lorsque le **diagramme de corrélation** (ou nuage de points) présente une forme curviligne. Ce coefficient varie entre -1 et +1. Son interprétation est la même que pour le coefficient de Pearson, mais il permet de mettre en évidence des relations non linéaires (qu'elles soient négatives ou positives). Ces coefficients ont été utilisés avec succès pour l'ionosphère de Titan par [6].



**Figure 3.2** – Détermination des réactions clefs par la méthode de Monte-Carlo.

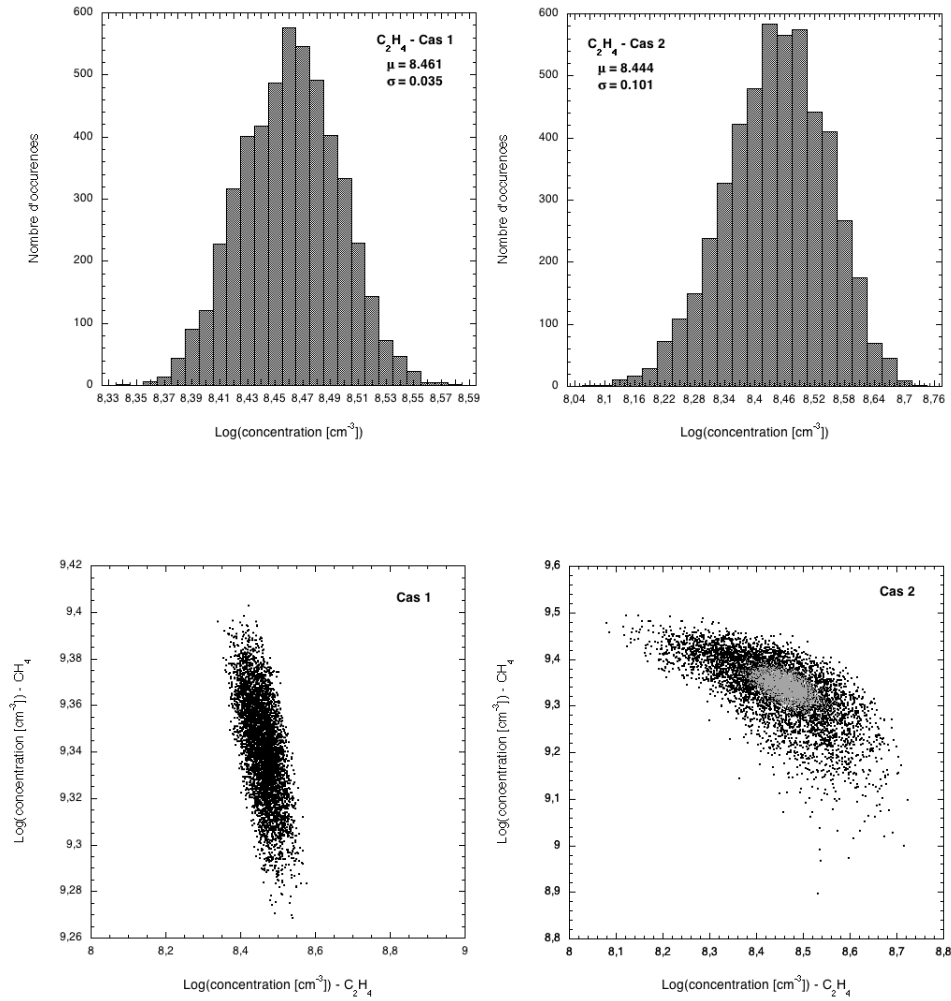
Après quelques tests, nous nous sommes rendu compte qu'il faut environ 5000 tirages pour que les coefficients convergent vers des valeurs stables en fonction du nombre de tirages. Les résultats présentés ci-après correspondent donc à 5000 tirages.

## Résultats

Si les facteurs d'incertitude ne sont pas trop grands, la distribution des concentrations est plus ou moins normale ou log-normale. Dans ce cas, les valeurs nominales des concentrations (ou de leurs logarithmes) sont proches des valeurs moyennes (ou des moyennes des logarithmes). Si les facteurs d'incertitudes sont grands, on explore des vitesses de réaction très éloignées de la valeur nominale. Le système peut présenter alors des propriétés non linéaires. Nous verrons par la suite que des bimodalités peuvent apparaître dans le système (voir chapitre 4). Les deux cas présentés ici illustrent ce comportement (à l'exception de la bimodalité).

Dans le cas 1, on empêche certaines réactions de devenir prépondérantes du fait de l'importance de leur facteur d'incertitude en choisissant d'affecter de faibles valeurs à ces facteurs. On a pris  $F_j = 1.2, \forall j \in [1, N]$  où  $N$  est le nombre de réactions ( $N = 48$ ). Sur la figure 3.3 est représentée la distribution des concentrations de  $C_2H_4$ . La valeur moyenne est très proche de la valeur nominale ( $\log[C_2H_4] = 8.462$ ). Le diagramme de corrélation montre une relation linéaire entre les concentrations de  $C_2H_4$  et  $CH_4$  (composé avec lequel  $C_2H_4$  est fortement corrélé). Dans la table 3.6 sont données les coefficients de corrélation de  $C_2H_4$  avec quelques réactions (seuls les coefficients les plus importants sont reportés dans la table). On retrouve les résultats de l'analyse de sensibilité locale : les réactions clefs sont R8, R6 et R9. Ainsi, quand les facteurs d'incertitude sont faibles, le caractère non linéaire éventuel du système ne se révèle pas et la méthode locale donne les mêmes résultats que la méthode globale (avec beaucoup moins de calculs).

Dans le cas 2, les facteurs d'incertitude sont ceux de la table 3.2 et sont donc beaucoup plus importants en règle générale que ceux du cas 1. On voit sur la figure 3.3 que la distribution des concentrations de  $C_2H_4$  est plus élargie et la valeur moyenne s'écarte légèrement de la valeur nominale. Le diagramme de corrélation montre un changement de comportement du système : la relation entre les concentrations de  $C_2H_4$  et  $CH_4$  est maintenant non linéaire et le nuage de points est beaucoup plus dispersé. On remarque notamment que pour un grand nombre de tirages (donc



**Figure 3.3** – Courbes du haut : distribution des concentrations de  $C_2H_4$  dans le cas 1 (à gauche) et le cas 2 (à droite). On remarque l’élargissement de la distribution pour le cas 2. Courbes du bas : nuage de points présentant les concentrations de  $C_2H_4$  en fonction de celles de  $CH_4$  dans les cas 1 et 2. On remarque le passage d’une relation linéaire à une relation non linéaire. Le nuage de points en gris (figure de droite) correspond au cas 1 à la même échelle que le cas 2.

un grand nombre de schémas réactionnels) la concentration de  $CH_4$  évolue peu alors que celle de  $C_2H_4$  évolue beaucoup plus (en relatif). Les résultats de la table 3.6 confirment ce changement de comportement puisque dans le cas 2, les réactions clés sont R48 et R8. La méthode locale n’ayant pas permis de mettre en évidence de différences entre les cas 1 et 2, on voit ici les limites de la méthode locale qui n’est pas adaptée aux systèmes non linéaires.

**Validation.** Pour valider la méthode, il suffit de réduire arbitrairement les facteurs d’incertitude des réactions considérées comme des réactions clés. Cela permet de tester directement le gain sur l’écart-type des résultats si des mesures expérimentales venaient à améliorer la précision des constantes de réaction sélectionnées. Par exemple, si on réduit le facteur d’incertitude de la réaction R48 à 10% ( $F_{48} = 1.1$ ), l’écart-type de la distribution de  $C_2H_4$  passe à 0.078 (au lieu de 0.10 initialement). Si on choisit  $F_8 = 1.1$ , alors l’écart-type de la distribution de  $C_2H_4$  est de 0.087. La réaction la plus fortement corrélée à  $C_2H_4$  est bien la réaction 48 !

Numéro de réaction	Coefficient de corrélation	
	Cas 1	Cas 2
2	0.21	-
4	0.27	-
6	0.45	0.30
8	-0.64	-0.51
9	-0.41	-0.33
48	-0.23	-0.61

**Table 3.6** – Coefficients de corrélation de  $C_2H_4$  avec chaque réaction (seules les valeurs absolues supérieures à 0.2 ont été retenues). Cas 1 : le facteur d'incertitude est le même pour toutes les réactions  $F_j = 1.2$ ,  $\forall j \in [1, N]$ . Cas 2 : Le facteur d'incertitude provient de la table 3.2.

## Conclusion

La méthode de Monte-Carlo est une méthode globale qui présente l'avantage de faire un échantillonnage très important de l'espace des valeurs d'entrée (les constantes de réaction). Ainsi, nous sommes assurés que toutes les configurations importantes du système seront testées. En particulier, la non linéarité éventuelle du système n'est pas masquée, contrairement aux méthodes locales où chaque constante de réaction est modifiée individuellement. L'exemple que nous avons traité est très simple mais il est qualitativement représentatif de ce que l'on obtiendrait avec un schéma beaucoup plus important. L'avantage de cette méthode est aussi un inconvénient de taille puisqu'il faut faire un très grand nombre de tirages pour obtenir des résultats statistiquement utilisables. Pour un modèle 1D (voire 2D), le temps de calcul nécessaire serait très important et limiterait quelque peu l'utilisation de cette méthode.

### 3.4.2 Méthode de type "plan expérimental"

La méthode globale basée sur la technique Monte-Carlo consiste à parcourir, grâce à un grand nombre de tirages, l'ensemble de l'espace des valeurs possibles de chaque constante de réaction. Si les facteurs d'incertitude des réactions sont grands et que le nombre de réactions est important, il faudra un grand nombre de tirages pour que les résultats soient représentatifs de toutes les combinaisons possibles des valeurs des constantes de réaction. Ce nombre peut très rapidement nécessiter des temps de calcul prohibitifs, surtout pour des modèles complexes (modèles photochimiques avec transport et dont le schéma réactionnel possède de nombreux composés et de nombreuses réactions). L'utilisation d'un "**plan d'expérience**" (ou "plan de simulation" dans le cas présent) donne une stratégie dans le choix des simulations à effectuer. Cela permet de réduire le nombre de simulations à effectuer sans pour autant perdre sur la qualité des résultats recherchés. La méthode des plans d'expérience propose une expérimentation factorielle, c'est-à-dire que tous les facteurs varient simultanément. Le traitement des résultats se fait à l'aide de la régression linéaire multiple et l'analyse de variance.

## Présentation rapide de la méthode

L'étude d'un phénomène (ici, la chimie atmosphérique) peut, le plus souvent, être schématisée de la manière suivante : on s'intéresse à une grandeur  $Y$  que nous appellerons par la suite *réponse* (ici, la concentration d'un composé chimique) qui dépend d'un grand nombre  $n$  de variables,  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , que nous appellerons par la suite *facteurs* (ici, les constantes de réactions). Une méthode classique pour étudier l'effet des facteurs sur la réponse consiste en la mesure de la réponse  $Y$  pour plusieurs valeurs du facteur  $X_i$  tout en laissant fixe la valeur des  $(n - 1)$  autres



Encadré n°9 - Référence n°[36]

### Experimental designs for the determination of key reactions in photochemical models : application to the photochemistry of hydrocarbons in the atmosphere of Titan

M. Dobrijevic<sup>a</sup>, M. Claeys-Bruno<sup>b</sup>, M. Sergent<sup>b</sup>, R. Phan-Tan-Luu<sup>b</sup><sup>a</sup> CNRS / Université Bordeaux 1, UMR 5804, LAB / OASU<sup>b</sup> Laboratoire de Méthodologie de la Recherche Expérimentale, Université Paul Cézanne 8 Aix-Marseille III, Faculté des Sciences et Techniques, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 9 13397 Marseille Cedex 20, France.

Planetary and Space Sciences, in press.

**Abstract.** Experimental design is known to be a powerful tool that permits to identify the most active factors in an experiment. Many works have shown that this technique can also be applied to the domain of numerical simulation. In the present paper, we show that experimental design-based methods are suitable for sensitivity analysis studies in photochemical models. Such a method is presented and applied to a simple photochemical model of Titan's atmosphere. The key reactions that control the concentration of the main hydrocarbons of the model are identified. Comparison with a global sensitivity method is discussed. We show that experimental design-based methods permit to significantly reduce the number of simulations to identify the key reactions in complex kinetic models.

facteurs. On itère alors cette méthode pour chacun des facteurs<sup>2</sup>. Si chaque facteur, par exemple, peut prendre  $k$  valeurs possibles, il y a  $k^n$  simulations à effectuer. Ce nombre devient très vite très important dès que  $k$  ou  $n$  augmente et il n'est plus envisageable de faire autant de simulations. La régression linéaire multiple est une méthode d'analyse de données quantitatives. Elle a pour but de mettre en évidence la liaison pouvant exister entre la variable  $Y$  et les variables  $X_1, X_2, \dots, X_n$ . Nous nous intéressons aux modèles linéaires, c'est-à-dire aux modèles du type :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_nX_n + \epsilon \quad (3.11)$$

C'est en fait un modèle du modèle de simulation (un modèle du modèle cinétique). Il peut donc être appelé **méta-modèle**. Les  $b_i$  sont les coefficients du modèle et  $\epsilon$  est l'erreur du méta-modèle. L'analyse de variance permet de déterminer quels sont les facteurs dont l'influence est significative.

**Matrice d'expériences.** Une matrice d'expériences (ou matrice de simulations) est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou normée, l'ensemble des expériences (simulations) à réaliser. C'est un tableau de  $N$  lignes, correspondant aux  $N$  simulations, et de  $k$  colonnes, correspondant aux  $k$  facteurs étudiés. L'élément  $x_{ij}$  de la matrice ainsi formée correspond à la valeur que prend le  $j^{\text{ème}}$  facteur (codée ou normée) à la  $i^{\text{ème}}$  simulation. La matrice colonne  $Y$  de  $N$  lignes est la matrice des réponses. L'élément  $y_i$  est le résultat de la réponse  $Y$  à la  $i^{\text{ème}}$  simulation. Si on ajoute à droite de la matrice des expériences, la matrice des réponses, on obtient la matrices des expériences et des réponses (voir l'exemple 3.7).

<sup>2</sup>Cette méthode s'apparente à l'étude qui a été faite précédemment et que nous avons appelée étude de sensibilité locale.

Simulation	$X_1$	$X_2$	...	$X_k$	$Y$
1	$x_{11}$	$x_{12}$	...	$x_{1k}$	$y_1$
2	$x_{21}$	$x_{22}$	...	$x_{2k}$	$y_2$
...	...	...	...	...	...
$N$	$x_{N1}$	$x_{N2}$	...	$x_{Nk}$	$y_N$

**Table 3.7** – Matrice des simulations et des réponses.

Numéro de réaction	Coefficient
R6	0.05
R8	-0.104
R9	-0.055
R48	-0.096

**Table 3.8** – Coefficients du méta-modèle pour la réponse  $Y_{C_2H_4}$ . Les réactions dominantes sont celles pour lesquelles la valeur absolue du coefficient est la plus grande.

On s'intéresse ici aux **matrices d'Hadamard**. Ce sont des matrices carrées  $N \times N$  telles que les éléments sont tous égaux à +1 ou -1 et telles que :

$$X^t X = N I_N \quad (3.12)$$

où  $N$  est le nombre d'expériences,  $X^t$  la matrice transposée de la matrice d'expérience  $X$  et  $I_N$  la matrice identité. La condition d'existence d'une matrice d'Hadamard est :  $N = 2$  ou  $N = 0$  (modulo 4). Ainsi, on attribue à chaque facteur deux valeurs possibles appelés des *niveaux*. On qualifie ces deux niveaux : "niveau haut" et "niveau bas". Les éléments de la matrice sont notés souvent + (niveau haut) et - (niveau bas), ou +1 et -1. Voir [58] pour plus de détails sur les matrices d'Hadamard. L'objectif est de construire une matrice d'expérience "intelligente" afin de pouvoir calculer au mieux les coefficients du méta-modèle.

A partir de la matrice d'Hadamard, on construit la matrice de simulations en supprimant les colonnes indésirables. Dans notre exemple, les niveaux hauts et bas de la matrice d'expérience sont déterminés à partir des constantes de réaction nominales  $k_i$  et des facteurs d'incertitude  $F_i$  de chaque réaction  $i$  donnés dans la table 3.2. Ainsi, le niveau bas correspond à  $k_i/F_i$  et le niveau haut à  $k_i \times F_i$ . La matrice de simulation que nous avons créée<sup>3</sup> comporte 52 lignes (le nombre de simulations à effectuer) et 48 colonnes (les 48 facteurs). Compte tenu de sa taille, la matrice n'est pas représentée ici.

## Résultats

Les coefficients du méta-modèle obtenus après analyse des 52 simulations de la matrice d'expérience sont donnés dans la table 3.8. Les coefficients permettent de déterminer les réactions clefs du modèle. On remarque que les deux réactions qui dominent sont les réactions R8 et R48. On retrouve qualitativement le même résultat que celui obtenu avec la méthode de Monte-Carlo. L'ordre des deux réactions est cependant changé. Nous n'avons pas cherché à optimiser ici les résultats de la méthode de type "plan expérimental". L'objectif était de montrer l'intérêt de cette méthode. Une étude plus complète a été effectuée sur un schéma réactionnel plus grand validant son utilisation pour la recherche de réactions clefs dans un schéma réactionnel (voir encadré 9).

<sup>3</sup>Collaboration avec le laboratoire de méthodologie de la recherche expérimentale, voir encadré 9.

## Conclusion

La méthodologie de la recherche expérimentale a pour objectif de trouver la meilleure stratégie pour minimiser le nombre d'expériences à effectuer. La planification des expériences s'opère en imposant aux facteurs des variations particulières et en mesurant les variations induites sur les réponses pour en déduire des relations de causes à effets. Cette méthode est appliquée depuis peu à la simulation ; le plan de simulation permettant de construire un méta-modèle pour déterminer l'importance relative de chaque paramètre de la simulation. Nous avons montré dans [36] que cette technique peut être aussi utilisée pour la recherche de réactions clefs dans la photochimie des atmosphères. Le principal intérêt de la méthode est de pouvoir déterminer, avec une bonne approximation, les réactions clefs d'un schéma chimique en effectuant beaucoup moins de simulations qu'avec une méthode de type Monte-Carlo.

## 3.5 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de présenter les principales méthodes utilisées actuellement et les différents travaux que nous avons entrepris pour répondre à un enjeu essentiel de la modélisation photochimique des atmosphères planétaires, à savoir la recherche de réactions clefs. Il faut noter que de nombreux travaux sont développés par une communauté de chercheurs intéressée par l'analyse de sensibilité des résultats de modèle<sup>4</sup>. Ces recherches ont eu pour l'instant peu d'impact dans la communauté des planétologues.

Compte-tenu du caractère non linéaire de la chimie des hydrocarbures dans les atmosphères planétaires, nous avons montré que les méthodes efficaces pour rechercher les réactions clefs d'un schéma réactionnel sont des méthodes globales. Deux méthodes ont été comparées : une méthode de type Monte-Carlo et une méthode originale dans ce domaine basée sur les plans d'expérience. La méthode de type Monte-Carlo est la plus précise des deux méthodes mais nécessite un grand nombre de simulations, ce qui peut s'avérer rédhibitoire. La méthode de type plan d'expérience permet de pallier ce défaut tout en assurant des résultats de qualité. Plusieurs travaux sont en cours en collaboration avec le Laboratoire de Méthodologie de la Recherche Expérimentale à Marseille pour étendre cette dernière technique à des schémas plus complexes et des modèles 1D. En parallèle, nous travaillons avec le Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay sur l'analyse de sensibilité par la méthode de Monte-Carlo pour la photochimie de la stratosphère et de l'ionosphère de Titan (voir le chapitre 4).

---

<sup>4</sup>Voir par exemple le programme de la conférence "Fifth International Conference on Sensitivity Analysis of Model Output" - SAMO2007.



## Chapitre 4

# Applications de l'analyse de sensibilité à la chimie de Titan

### 4.1 Introduction

Une équipe du LCP d'Orsay a publié récemment, des études originales sur l'analyse des incertitudes des réactions bi-moléculaires dans les modèles de chimie ionosphérique de Titan [8], [9]. Ils ont montré notamment que les incertitudes des rapports de branchement des réactions ions-neutres ont un impact important sur les résultats des modèles. A partir des distributions des concentrations des ions, ils ont reconstitué un spectre de masse avec les barres d'erreurs sur chaque pic afin de faire une comparaison correcte avec un spectre de masse obtenu par l'instrument INMS à bord de la sonde *Cassini*. En tenant compte des incertitudes, ils ont montré que l'accord entre le spectre simulé et le spectre observé est relativement bon pour les ions d'hydrocarbures de  $C_1$  à  $C_4$ . A partir de  $C_5$ , la chimie est manifestement incomplète.

On retrouve dans ce travail des problématiques identiques à nos travaux sur l'étude de la chimie des composés neutres dans l'atmosphère de Titan [45] : la détermination d'un schéma réactionnel et des incertitudes sur les constantes de réaction, l'étude de la propagation des incertitudes des constantes de réaction dans les modèles de chimie atmosphérique, l'incomplétude des schémas réactionnels, la simulation d'observables en tenant compte des incertitudes pour une comparaison optimum avec les observations. C'est donc tout naturellement que nous avons entrepris une collaboration sur la chimie de l'ionosphère. Nous allons présenter dans ce chapitre les premiers résultats de cette collaboration. Nos travaux sont basés sur l'étude combinée de la propagation des incertitudes (par la méthode de Monte-Carlo) et de l'analyse de sensibilité dans les modèles de cinétique chimique. L'objectif est de mieux comprendre l'impressionnante richesse de la chimie de la haute atmosphère de Titan.

Dans le paragraphe 4.2 nous présentons nos premiers travaux sur l'impact des composés neutres sur la chimie des ions et une méthodologie pour obtenir un schéma réactionnel réduit pour les ions. Dans le paragraphe 4.3 nous présentons les résultats de travaux récents concernant l'analyse de sensibilité de la chimie des composés neutres. Ces travaux sont les prémices d'un couplage complet entre la chimie des ions et des neutres dans la haute atmosphère de Titan.

### 4.2 Vers une meilleure compréhension de la chimie des ions

#### 4.2.1 Influence des composés neutres sur la chimie des ions

La chimie des ions dans l'ionosphère de Titan dépend fortement des abondances des composés neutres. Or, les résultats que nous avons publiés [45] montrent d'une part, que les incertitudes sur les abondances de ces neutres peuvent être très importantes (pour les hydrocarbures, elles

Encadré n°10 - Référence n°[6]

### Influence of neutral transport on ion chemistry uncertainties in Titan ionosphere

N. Carrasco<sup>a,b</sup>, E. Hébrard<sup>c</sup>, M. Banaszkiewicz<sup>d</sup>, M. Dobrijevic<sup>e</sup>, P. Pernot<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>*Laboratoire de Chimie Physique, CNRS, UMR 8000, Orsay, F-91405*

<sup>b</sup>*Université Paris-Sud, Orsay, F-91405*

<sup>c</sup>*Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, CNRS, UMR 7583, Université Paris 7-12, Créteil, F-94010*

<sup>d</sup>*Space Research Centre, Bartycka 18A, 00-716 Warsaw, Poland*

<sup>e</sup>*Laboratoire d'Astrodynamique, d'Astrophysique et d'Aéronomie de Bordeaux, CNRS, UMR 5804, Université Bordeaux 1, Floirac, F-33270*

*Icarus*, **192**, Issue 2, 519-526. 2007

**Abstract.** Models of Titan ionospheric chemistry have shown that ion densities depend strongly on the neutral composition. The turbulent diffusion transport conditions, as modeled by eddy coefficients, can spectacularly affect the uncertainty on predicted neutral densities. In order to evaluate the error budget on ion densities predicted by photochemical models, we perform uncertainty propagation of neutral densities by Monte-Carlo sampling and assess their sensitivity to two turbulent diffusion profiles, corresponding to the extreme profiles at high altitudes described in the literature. A strong sensitivity of the ion density uncertainties to transport is observed, generally more important than to ion-molecule reaction parameters themselves. This highlights the necessity to constrain eddy diffusion profiles for Titan ionosphere, which should progressively be done thanks to the present and future measurements of the orbiter Cassini.

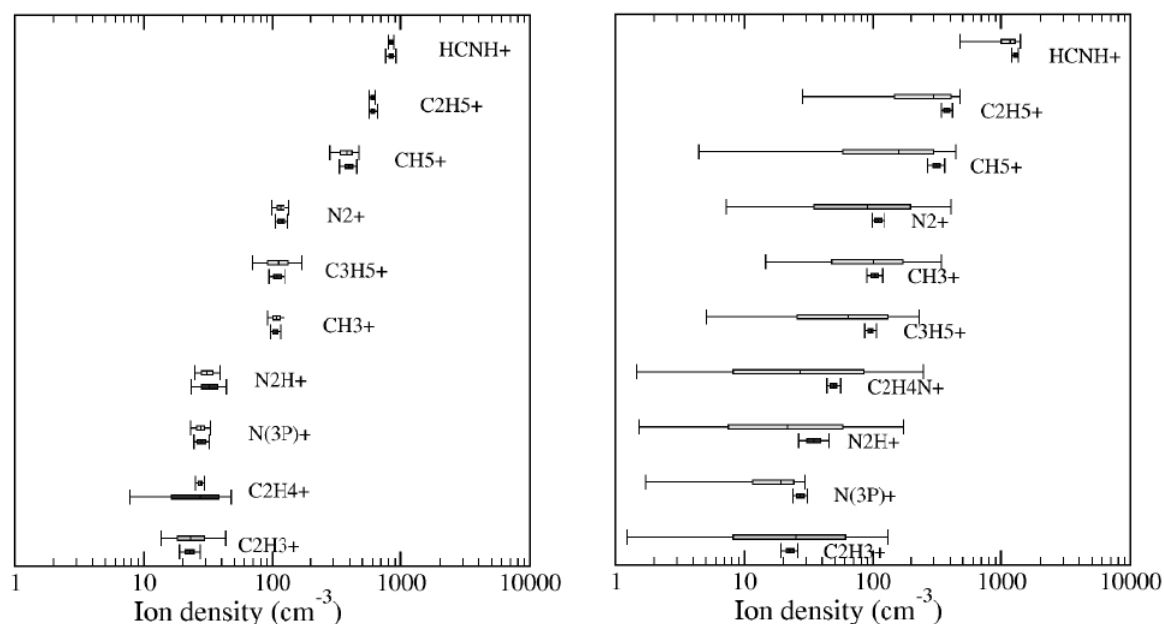
sont d'autant plus importantes que les composés sont complexes) et d'autre part, la distribution des profils d'abondance des neutres dépend fortement du coefficient de diffusion turbulente  $K(z)$ . Pour ces deux raisons, il est important d'étudier l'influence des composés neutres sur les concentrations des ions. Une première étude a été entreprise (voir encadré 10) et nous allons présenter ici les principaux résultats.

### Méthodologie

Les incertitudes sur les densités des ions sont calculées en considérant deux sources d'incertitudes : les incertitudes sur les paramètres chimiques du schéma réactionnel des ions [8] et les incertitudes sur les abondances des neutres [45] (voir le chapitre 2). Deux profils extrêmes du coefficient de diffusion turbulente ont été utilisés. Ils correspondent à une homopause à 1040 km (cas 1) et à 680 km (cas 2). Nous avons utilisé une méthode de type Monte-Carlo pour étudier l'influence de ces incertitudes sur les concentrations des ions calculées par un modèle de cinétique chimique 0D à l'équilibre.

### Principaux résultats

La figure 4.1 présente l'un des principaux résultats. Le coefficient de diffusion turbulente modifie grandement les concentrations des ions mais aussi leurs incertitudes. Dans le cas d'une basse homopause, la contribution des incertitudes provenant des neutres est beaucoup plus importante que celle provenant des paramètres de la chimie des ions. Dans le cas d'une haute homopause (qui semble compatible avec les dernières observations de Cassini), les deux sources d'incertitudes sont



**Figure 4.1** – Densité des dix ions majoritaires à 1200 km pour deux cas extrêmes du coefficient de diffusion turbulente (cas 1 à gauche et cas 2 à droite, voir le texte). Les boîtes représentent les intervalles de confiance à 50% et 90%. Les boîtes supérieures correspondent aux incertitudes dues aux composés neutres [45], les boîtes inférieures correspondent aux incertitudes dues aux paramètres de la chimie des ions [8].

comparables. Ces résultats confirment l'importance du couplage entre la chimie des neutres et la chimie des ions. Ils montrent par ailleurs que le transport (notamment la diffusion turbulente), par l'intermédiaire des composés neutres, a une influence importante sur la chimie des ions. Il est donc important de poursuivre dans cette voie pour interpréter au mieux les futures observations et notamment les données de la sonde *Cassini*.

#### 4.2.2 Détermination d'un schéma réactionnel réduit des ions

L'intérêt de réduire les schémas de réaction sera présenté plus en détail dans le paragraphe 4.3. Dans le cas de la chimie des composés neutres, il s'agit essentiellement de définir les réactions clefs d'un schéma réactionnel formant un ensemble cohérent. Ceci permet de donner aux expérimentateurs la liste des constantes de réaction dont il faut améliorer la précision en priorité et donner aux modélisateurs un schéma simple pouvant être inclus dans des modèles complexes très gourmands en temps de calcul.

Dans le cas de la chimie des ions, le principal objectif est de fournir une liste réduite de réactions sur lesquelles les expérimentateurs doivent concentrer leurs efforts (par des mesures précises à basse température par exemple). Un autre objectif est d'étudier ce schéma réduit pour y découvrir d'éventuelles propriétés chimiques (comme la prédominance de certains types de réactions) qui pourront être utilisées ensuite pour compléter les schémas réactionnels concernant les espèces plus complexes.

#### Méthodologie

Le principe de la méthode présentée dans [7] (voir encadré 11) repose sur la capacité du modèle cinétique à reproduire un résultat de référence (dans un certain intervalle de confiance) en utilisant un schéma réactionnel de plus en plus réduit (voir aussi le paragraphe 4.3).

Dans le cas présent, le principe (simplifié) de la méthode de réduction du schéma réactionnel des ions est le suivant :

1. Le modèle cinétique initial (schéma réactionnel complet) permet de simuler un spectre de masse de référence (SMR). Le SMR ne peut pas être le spectre observé par l'instrument INMS de *Cassini* car il n'est pas possible pour l'instant de trouver un accord parfait entre ces données et le modèle des ions.
2. Le schéma réactionnel est réduit par une technique de criblage et on compare le nouveau spectre de masse avec le SMR. Si l'accord est acceptable (dans un certain intervalle de confiance), on garde ce schéma réactionnel, sinon on le rejette.
3. On ajuste la méthode de criblage en fonction des résultats obtenus et on ré-itére la procédure.

Deux techniques de réduction ont été utilisées : une méthode de criblage que l'on peut qualifier de rudimentaire et une méthode basée sur l'analyse de sensibilité. La **méthode de criblage rudimentaire** consiste à supprimer des réactions petit à petit. La **méthode d'analyse de sensibilité** consiste à calculer les coefficients de corrélation (Rank Correlation Coefficient ou RCC<sup>1</sup>) entre les composés et les réactions. On rejette les réactions qui sont très peu corrélées aux composés qui rendent compte des principaux pics du SMR.

## Principaux résultats

Dans le schéma initial, il y avait 665 processus réactionnels. Les deux méthodes de criblage ont été testées indépendamment dans un premier temps. La méthode de criblage rudimentaire permet de réduire le schéma à 97 réactions. L'autre méthode le réduit à 82 réactions. Seulement 50 réactions sont communes aux deux listes ainsi obtenues. Par ailleurs, la méthode de criblage rudimentaire donne des résultats différents selon l'ordre dans lequel on supprime les réactions.

Ces résultats sont cohérents avec le fait que le système chimique étudié ici est non linéaire. A cause de ces non linéarités, on s'attend effectivement à avoir des résultats différents selon l'ordre dans lequel les réactions sont supprimées. Des couplages peuvent engendrer des phénomènes de compensation ou d'amplification qui seront révélés ou non selon l'ordre de suppression des réactions. De même, la méthode basée sur les calculs des coefficients de corrélation est censé mieux tenir compte des non linéarités et permettre d'identifier les groupes de réactions pertinentes. Cette méthode de criblage est donc a priori plus sélective.

Comme les deux listes obtenues n'ont qu'une partie des réactions en commun, cela suggère que le schéma réduit de 82 réaction n'est pas un schéma minimal. Pour s'en convaincre, nous avons utilisé le schéma formé des 50 réactions communes et nous avons vérifié qu'il était toujours en accord avec le SMR. A partir de cette liste, nous avons entrepris ensuite un deuxième criblage (méthode rudimentaire). Ceci a permis de réduire encore le schéma à 35 réactions ! Nous ne savons toujours pas si ce schéma réduit est un schéma minimal. Une méthode de criblage consistant à supprimer les réactions 2 par 2 (ou 3 par 3, etc) peut ensuite être envisagée (mais n'a pas été effectuée dans cette étude). Le problème, c'est que le nombre de combinaisons à tester est très grand...

Au bilan, à partir des 665 réactions de départ, nous avons identifié 35 réactions qui permettent de répondre à un objectif donné (ici, simuler un spectre de masse de référence). Nous avons montré ainsi l'efficacité de cette méthode. Ce schéma peut servir de référence aux expérimentateurs pour effectuer de nouvelles mesures puisque les réactions les plus pertinentes pour

---

<sup>1</sup>Cette méthode convertit des relations non linéaires mais monotones entre deux variables statistiques en des relations linéaires en remplaçant les valeurs de ces variables par leurs rangs respectifs. Les coefficients de corrélation sont calculés entre les rangs des valeurs des deux variables.



Encadré n°11 - Référence n°[7]

**Towards a reduction of the bimolecular reaction model for Titan ionosphere**N. Carrasco<sup>a</sup>, S. Plessis<sup>a</sup>, P. Pernot<sup>a</sup>, M. Dobrijevic<sup>b</sup><sup>a</sup>*Laboratoire de Chimie Physique, CNRS, UMR 8000, Université Paris-Sud, Orsay, F-91405*<sup>b</sup>*Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux, CNRS, UMR 5804, Université Bordeaux 1, Floirac, F-33270*

Submitted to International Journal of Chemical Kinetics, 2007

**Abstract.** The aim of this paper is to highlight the skeletal chemistry responsible for the rich ionospheric chemistry observed in Titan atmosphere. The present database is represented by about 700 ion-molecule reactions, which are obviously not all important to describe the system. Our criterion to reduce the list of reactions is to respect a reference mass spectrum within its uncertainties. This reference mass spectrum is obtained with the complete reaction database and with neutral densities optimized for the INMS mass spectrum measured at 1200 km during the T5 flyby. We compare two reducing methods, brute force screening and global sensitivity analysis. The analysis of the residual scheme with only 35 bimolecular reactions highlights several patterns, concerning in particular ionic growth processes and introduction of nitrogen in the ionic species.

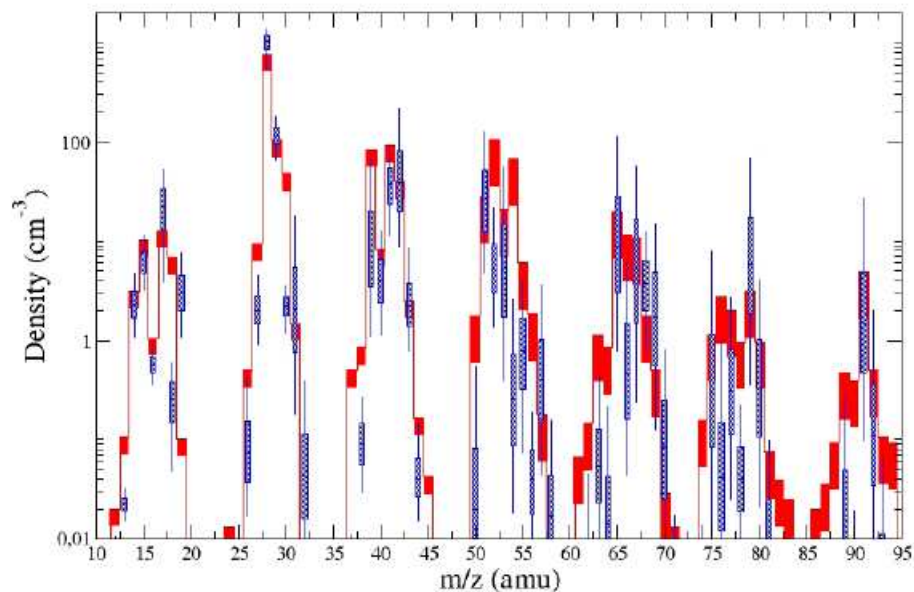
obtenir ce spectre de masse ont été identifiées. Il serait indispensable d'effectuer dorénavant ce travail de façon routinière. A chaque nouveau problème posé (par exemple, l'interprétation d'un jeu de données observationnelles), on pourrait par cette méthode déterminer le schéma réduit correspondant et proposer les mesures adéquates.

Un autre résultat important de cet article est la détermination des processus les plus importants dans la complexification des ions. Nous avons identifié, par exemple, que les incertitudes sur les composés CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> provoquaient des incertitudes importantes sur les ions les plus lourds. De plus, ce sont les réactions de condensation qui prédominent dans le schéma réduit (par exemple : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> + CH<sub>4</sub> → C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> + H). A partir de ces considérations, on peut faire l'hypothèse que ce sont aussi ces réactions qui vont dominer la production des ions les plus complexes. Cela offre une piste aux expérimentateurs, dans la jungle des réactions ions-molécules qu'il faudrait mesurer en laboratoire, pour compléter le schéma réactionnel et diminuer les incertitudes sur les ions. Ces travaux sont indispensables pour interpréter les données des spectres de masse de l'instrument INMS de *Cassini* qui a mesuré de nombreux pics au delà de 50 uma que l'on ne peut pas encore interpréter.

**4.2.3 Le problème de l'interprétation des spectres de masse des ions**

Les spectres de masse des ions mesurés par l'instrument INMS de *Cassini* ont montré une surprenante richesse chimique dans la haute atmosphère de Titan [22]. Pour interpréter ces spectres, il est indispensable d'utiliser des modèles de chimie ionosphérique qui soient capables d'estimer les incertitudes sur les résultats de ces modèles (puisque'elles ne sont pas négligeables comme nous l'avons montré dans les paragraphes précédents).

Nous venons de développer un modèle semi-couplé entre la chimie des ions et des neutres [10] (voir encadré 12) qui prend en compte toutes les sources d'incertitude de ces deux types de chimie : coefficients de photodissociation et vitesses de réaction pour les neutres, sections efficaces d'ionisation, constantes de réaction entre ions et molécules et taux de recombinaison pour les ions (voir figure 4.4). Les concentrations des neutres sont calculées par le modèle photochimique



**Figure 4.2** – En rouge, le spectre INMS du vol T5 de Cassini [22] à 1200 km. En bleu, le spectre de masse simulé par le modèle semi-couplé à 1200 km. Les incertitudes des paramètres des réactions ions-molécules, des sections efficaces d’ionisation, des constantes de recombinaison et des densités des neutres sont prises en compte dans le modèle. Les boîtes correspondent aux intervalles de confiance à 50% et 90%.

1D [45] et sont injectées dans un modèle 0D à l’équilibre pour les ions [6]. Le résultat final est représenté sur la figure 4.2. Les incertitudes du modèle sont très importantes et rendent l’interprétation du spectre de masse très délicate. On remarque par ailleurs que de nombreux pics sont très mal simulés par le modèle, malgré les incertitudes. Ceci s’explique très probablement par l’incomplétude des schémas réactionnels (des neutres et des ions).

Une analyse de sensibilité nous a permis d’identifier que les incertitudes sur les concentrations des neutres étaient la source majoritaire de l’incertitude final sur les résultats du modèle semi-couplé. Parmi tous les composés neutres,  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  jouent un rôle prépondérant dans l’incertitude d’un très grand nombre de pics du spectre de masse. Nous avons pu de la même manière identifier les processus chimiques clefs qui doivent être mesurés en laboratoire en priorité pour améliorer la précision des modèles actuels.

En conclusion, l’amélioration de la chimie des ions passent actuellement en priorité par une meilleure connaissance de la chimie des neutres et donc une amélioration de la précision des modèles photochimiques des neutres et une meilleure détermination de l’abondance des neutres dans la haute atmosphère de Titan.

## 4.3 Vers une meilleure compréhension de la chimie des neutres

### 4.3.1 Bimodalité et hypersensibilité dans la haute atmosphère de Titan

Dans le chapitre 2 nous avons montré l’importance de prendre en compte les incertitudes sur les constantes de réaction dans les modèles photochimiques. Dans [45] nous avons utilisé une méthode de Monte-Carlo pour étudier la propagation de ces incertitudes sur les résultats du modèle photochimique de Titan. L’un des résultats marquants de cette étude est la présence, dans les profils d’abondance du modèle, de valeurs extrêmes (voir par exemple le cas de  $C_2H_2$  sur la figure 4.3).

Encadré n°12 - Référence n°[10]

**Uncertainty analysis in Titan ionospheric simulated ion mass spectra.**N. Carrasco<sup>a</sup>, M. Dobrijevic<sup>a</sup>, E. Hébrard<sup>c</sup>, P. Pernot<sup>a</sup><sup>a</sup>Laboratoire de Chimie Physique, CNRS, UMR 8000, Université Paris-Sud, Orsay, F-91405<sup>b</sup>Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux, CNRS, UMR 5804, Université Bordeaux 1, Floirac, F-33270<sup>c</sup>Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, CNRS, Université Paris XII, Université Paris VII UMR 7583, 94010 Créteil Cedex, FranceSubmitted to *Planetary and Space Science*

**Abstract.** The aim of this paper is to evaluate the validity of our semi-coupled ion/neutral photochemistry model, developed for the rich hydrocarbon chemistry occurring in Titan's upper atmosphere. We have taken into account all the uncertainties on the chemical parameters : photodissociation cross sections and reaction rates for the neutral reactivity, and ionisation cross sections, ionmolecule and recombination reaction rates for the ion reactivity. The result of this model is a simulated mass spectrum similar to the Cassini's INMS ion mass spectrum measured during the T5 flyby at 1200 km of altitude. A global sensitivity analysis on this mass spectrum towards an exhaustive treatment of the chemical sources of uncertainties allow us to identify the key processes limiting the accuracy of the present model.

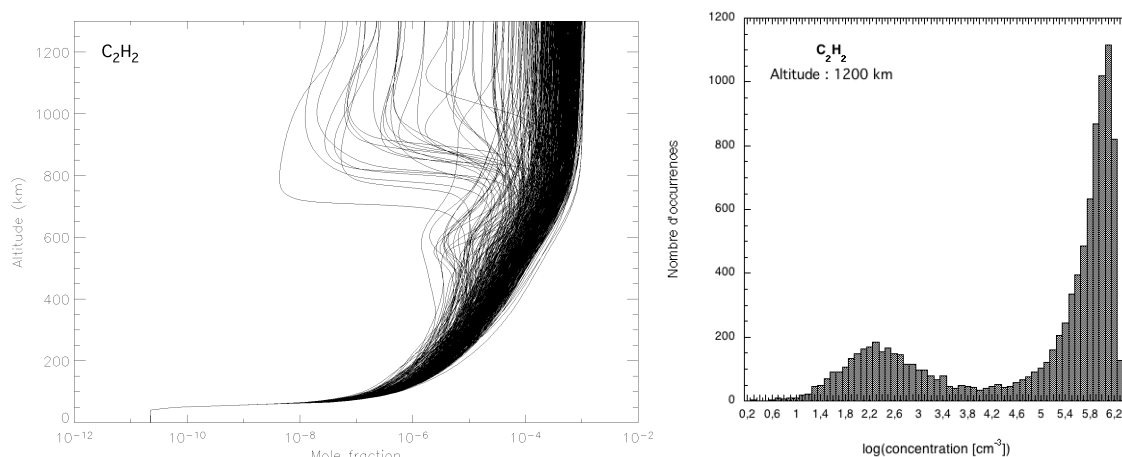
Afin de comprendre l'origine de ces profils, nous avons entrepris une étude d'analyse de sensibilité [38] (voir encadré 13). Nous avons utilisé le schéma réactionnel à 1200 km et un modèle cinétique 0D. Ce modèle permet de faire un très grand nombre de tirages avec des temps de calcul bien moins importants que ceux du modèle 1D. Le résultat est représenté sur la figure 4.3. Il montre qu'en fait, il y a une bimodalité dans le modèle photochimique qui n'apparaissait pas clairement dans le modèle 1D à cause du faible nombre de tirages.

**Principaux résultats de l'analyse de sensibilité**

La méthode d'analyse que nous avons utilisée est la méthode d'entropie croisée qui ne sera pas explicitée ici. On obtient des résultats comparables en utilisant les coefficients de corrélation de rang. Ce qui ressort de ces méthodes c'est que le comportement bimodal de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (et de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> qui présente la même bimodalité) dépend du rapport de deux constantes de réaction et du rapport [CH<sub>4</sub>]/[H].

Dans le premier cas, la bimodalité apparaît pendant le tirage Monte-Carlo. Il se trouve que le facteur d'incertitude des deux réactions est assez important. On peut donc qualifier cette bimodalité d'épistémique dans le sens où elle est due à notre méconnaissance des vitesses de ces deux réactions. Nous avons montré d'ailleurs qu'il est possible de faire disparaître cette bimodalité si on réduit le facteur d'incertitude des deux réactions incriminées.

Dans le second cas, la découverte d'une bimodalité liée au rapport [CH<sub>4</sub>]/[H] montre que le modèle est hypersensible à ce rapport. Il suggère donc la présence possible dans la haute atmosphère de Titan d'une bistabilité. Selon la valeur du rapport [CH<sub>4</sub>]/[H], qui pourrait évoluer dans le temps selon divers processus physico-chimiques, les abondances de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pourraient passer d'un mode à un autre (d'une fraction molaire à une autre). Nous n'avons pas actuellement suffisamment de données observationnelles pour mettre en évidence ce comportement et confirmer cette prédiction possible du modèle.



**Figure 4.3** – A gauche : résultat du modèle photochimique 1D de Titan [45] qui montre les 500 profils de fractions molaires de  $C_2H_2$  obtenus par Monte-Carlo. On remarque des profils extrêmes à haute altitude. A droite : résultat du modèle photochimique 0D à 1200 km. Le schéma réactionnel est celui du modèle 1D. La distribution des concentrations correspond à 10 000 tirages Monte-Carlo. On remarque clairement une bimodalité.

Ces résultats montrent l'intérêt de notre approche qui consiste d'une part à étudier la propagation des incertitudes dans le modèle photochimique et d'autre part à faire des analyses de sensibilité des différents paramètres chimiques. Ces études permettent d'identifier des réactions clefs dans la photochimie et trouver des comportements nouveaux (bimodalité, hypersensibilité et bistabilité) que l'on ne pouvait pas deviner a priori.

### 4.3.2 Réduction des schémas réactionnels

#### Intérêt de réduire les schémas réactionnels

Les modèles photochimiques des planètes géantes ou de Titan incorporent de nombreuses réactions (plusieurs centaines) et de nombreux composés (plus d'une centaine)<sup>2</sup>. Plus il y a de composés, et plus le nombre d'équations différentielles couplées dans le système est important. Plus il y a de réactions, et plus le couplage entre les composés est important, ce qui augmente la non linéarité du système. L'augmentation du nombre d'équations dans le modèle s'accompagne d'une augmentation du temps de calcul. L'augmentation de la non linéarité du système d'équations s'accompagne d'une augmentation de l'incertitude des abondances calculées à partir du modèle (voir chapitre 2).

Lorsqu'on souhaite complexifier un modèle atmosphérique, on introduit de nouveaux processus physico-chimiques qui tendent à augmenter le temps de calcul. De même, si on passe d'un modèle 0D (pas de transport) à un modèle 1D (transport vertical) ou à un modèle 2D ou 3D (transport vertical et horizontal), on augmente de manière importante le temps de calcul. Pour réduire ce temps de calcul, on est amené à réduire de manière drastique le nombre de réactions et de composés pour réduire le nombre d'équations différentielles<sup>3</sup>. On cherche donc à ne retenir dans le schéma réactionnel que les réactions pertinentes pour répondre aux questions que l'on se pose (par exemple, quels sont les processus responsables de l'abondance de  $C_2H_2$  observée dans l'atmosphère de Titan ?).

<sup>2</sup>Le modèle de Titan [45] incorpore 745 réactions et 127 composés.

<sup>3</sup>Ceci est notable lorsqu'on passe d'un modèle 1D à un modèle 2D.

Encadré n°13 - Référence n°[38]

**Epistemic bimodality and kinetic hypersensitivity in photochemical models of Titan's atmosphere.**M. Dobrijevic<sup>a</sup>, N., Carrasco<sup>b</sup>, E. Hébrard<sup>c</sup>, and P., Pernot<sup>b</sup><sup>a</sup>Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux, CNRS, UMR 5804, Université Bordeaux 1, Floirac, F-33270<sup>b</sup>Laboratoire de Chimie Physique, CNRS, UMR 8000, Université Paris-Sud, Orsay, F-91405<sup>c</sup>Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, CNRS, Université Paris XII, Université Paris VII UMR 7583, 94010 Créteil Cedex, FranceSubmitted to *Planetary and Space Science*

**Abstract.** We show that photochemical models of Titan's atmosphere can give rise to bimodal distributions in the abundances of some major compounds, like C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Sensitivity analysis enabled us to identify the causes and conditions of this bimodality. We propose several methods to control this behavior in photochemical models. In particular, we point out the necessity to get improved evaluations at low temperature of the rate constants and the uncertainty factors of two key reactions : CH+CH<sub>4</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H and CH+H → C+H<sub>2</sub>. We also show that the abundances of some compounds are hypersensitive to the ratio [CH<sub>4</sub>]/[H], suggesting that a time dependant variation of this ratio might lead to a bistability in the high atmosphere of Titan.

Pour réduire les incertitudes sur les abondances calculées, il faut réduire les incertitudes sur les mesures des constantes de réaction. Les constantes de réaction des modèles photochimiques proviennent soit de mesures expérimentales, soit de calculs théoriques. Dans les deux cas, la détermination des constantes de réaction demande beaucoup de travail. Dans le cas des mesures expérimentales, il faut proposer aux expérimentateurs de mesurer en priorité les constantes de réaction clefs, dans des conditions qui correspondent aux atmosphères planétaires (basse température, basse pression, gaz porteur adéquat). Compte tenu du nombre de réactions dans le schéma réactionnel, il est important de faire un tri. La réduction de la complexité du schéma réactionnel, et donc du couplage entre les composés, permet aussi de réduire les incertitudes sur les abondances calculées.

Ce problème se rapproche de celui présenté dans le chapitre 3 puisqu'il s'agit d'identifier les réactions clefs dans un schéma réactionnel. Cependant, pour obtenir un schéma réduit, il faut développer une méthodologie particulière. Il s'agit en effet d'obtenir un ensemble cohérent de réactions qui suffit à expliquer l'abondance de certains composés d'intérêt avec un intervalle de confiance donné.

**La méthodologie**

Le problème consiste à trouver un schéma réactionnel réduit à partir d'un schéma initial qui est le schéma de référence<sup>4</sup>. Un modèle photochimique qui utilise ce schéma réduit doit, pour valider l'intérêt de ce schéma, obtenir des résultats "comparables" à ceux obtenus à partir du schéma de référence pour les composés dont on s'intéresse particulièrement (généralement les composés qui ont été observés dans l'atmosphère).

<sup>4</sup>Il est important d'insister sur le fait que le schéma de référence n'est pas un schéma complet, c'est au mieux le schéma qui, à un instant donné, rassemble les informations les plus à jour...

**Critère de validité du modèle réduit.** On appelle modèle réduit le modèle photochimique qui utilise un schéma réduit. Pour définir un critère de validité du modèle réduit, il faut tout d'abord se donner un résultat de référence. Deux cas se présentent selon que les incertitudes sur les abondances calculées par le modèle de référence sont plus importantes ou moins importantes que les incertitudes sur les abondances déduites des observations. On ne s'intéresse pas, a priori, à tous les composés du modèle mais plutôt aux composés pour lesquels nous avons des observations.

- Cas 1. Les incertitudes du modèle sont les plus importantes. Alors, le résultat de référence sera donné plutôt par le résultat du modèle photochimique (par exemple, la valeur moyenne et l'écart-type des abondances des composés calculés par le modèle).
- Cas 2. Les incertitudes des observations sont les plus importantes. Alors, le résultat de référence sera donné par les abondances déduites des observations en prenant en compte l'incertitude sur ces valeurs.

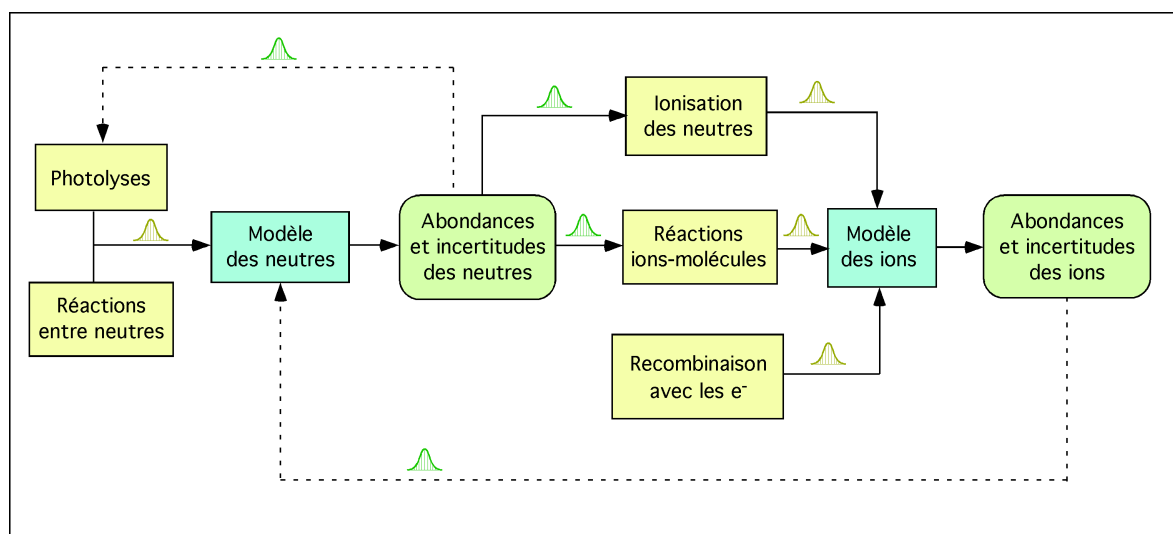
Dans le cas de la photochimie des hydrocarbures dans l'atmosphère de Titan, nous avons montré que les incertitudes sur les résultats du modèle étaient plus importantes que celles des observations. Dans ces conditions, on ne peut pas utiliser les observations comme résultats de référence. Nous sommes dans le cas 1.

Le principe général de la méthode est le suivant : on modifie le schéma de réactions initial en supprimant des réactions. On vérifie que le nouveau modèle est en accord avec les résultats de référence. Si c'est le cas, on continue à supprimer des réactions, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le modèle ne soit plus en accord avec les résultats de référence. Le dernier schéma réactionnel est le schéma réduit recherché.

Le critère de validité du modèle réduit est le suivant : soient  $\bar{x}_i$  la valeur moyenne des concentrations du composé de référence  $i$  et  $\sigma_i$  l'incertitude sur cette valeur (l'écart-type à 1- $\sigma$  de la distribution des concentrations). Soit  $x_i^j$  la valeur de la concentration du composé  $i$  pour le schéma de réactions  $j$ . Le schéma de réactions  $j$  sera considéré comme valable pour le composé  $i$  si  $x_i^j \in [\bar{x}_i - \sigma_i, \bar{x}_i + \sigma_i]$ . Finalement, le schéma de réactions  $j$  sera considéré comme valable si cette condition est vérifiée pour tous les composés de référence. Le schéma de réactions initial correspond à  $j = 0$ . Le schéma de réactions auquel on a enlevé un premier ensemble de réactions correspond à  $j = 1$  et ainsi de suite au fur et à mesure que le nombre de réactions supprimées augmente.

Pour obtenir un schéma réduit, il faut suivre la procédure suivante :

1. **Résultat de référence.** On se donne une liste de composés de référence. On exécute le modèle photochimique 0D en tenant compte des incertitudes avec le schéma réactionnel initial. Cela nous donne pour chaque composé une distribution de concentrations. On note  $\bar{x}_i$  et  $\sigma_i$  pour tous les composés  $i$  de référence.
2. **Création du nouveau schéma de réactions.** On calcule les coefficients de corrélation de rang (RCC) entre les composés de référence et toutes les réactions. Pour chaque composé de référence, toutes les réactions pour lesquelles le RCC est plus petit qu'une valeur  $\eta$  donnée sont rejetées. A la première étape,  $\eta$  est proche de 0. Cela nous donne un nouveau schéma réactionnel (comportant moins de réactions que le schéma précédent).
3. **Vérification de la validité du modèle.** On calcule les concentrations des composés avec ce nouveau schéma. On vérifie que le modèle est valide. Si ce n'est pas le cas, on arrête la procédure ; le dernier schéma de réactions est le schéma réduit que l'on recherche. Si c'est le cas, on augmente la valeur de  $\eta$  et on recommence la procédure au point 2.



**Figure 4.4** – Semi-couplage des modèles des neutres et des ions. En trait plein, les travaux actuels. En pointillés, les travaux envisagés. Les abondances des composés neutres proviennent d’un modèle 0D ou 1D. La principale originalité de nos travaux est d’étudier la propagation des incertitudes sur les constantes de réaction dans les modèles chimiques. Le couplage complet entre les deux modèles est envisagé, dans un premier temps, avec un modèle 0D.

## Résultat

Cette procédure est actuellement appliquée à la photochimie des hydrocarbures de Titan. Les composés de référence sont  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Trois altitudes sont étudiées (1200 km, 800 km et 600 km). Le principal résultat préliminaire est qu’il est possible à partir d’un schéma initial de 401 réactions, d’obtenir un schéma réduit de 18, 36 ou 17 réactions selon l’altitude. Au final, ce sont 45 réactions différentes qui donnent un accord satisfaisant avec les résultats de référence pour ces 4 composés.

C’est donc ce schéma qu’il faut utiliser dans des modèles 1D ou 2D réduits. C’est aussi dans ce schéma qu’il faut rechercher les réactions pour lesquelles les expérimentateurs doivent concentrer leurs efforts pour mesurer précisément, et dans les conditions atmosphériques adéquates, les constantes de réaction. Il faut noter que seule la prise en compte des incertitudes permet de faire ce genre d’étude.

## 4.4 Conclusion

Nous travaillons actuellement sur un sujet original : l’impact des incertitudes des constantes de réaction sur les résultats des modèles chimiques de Titan et l’analyse de sensibilité des paramètres chimiques. Ces travaux concernent aussi bien les composés neutres que les composés ionisés de l’atmosphère. Ce travail est fondamental car il conditionne l’interprétation des données observationnelles et notamment les données des instruments de la mission *Cassini-Huygens*.

Ainsi, nos travaux participent :

- à l’amélioration de l’estimation des incertitudes sur les résultats des modèles. Cela permet une meilleure définition des limitations des modèles des neutres et des ions,
- à une meilleure compréhension des processus de couplage entre la chimie des ions et celle des neutres,
- à l’identification de processus chimiques (et physiques) clefs. Cela permet donc de mieux comprendre l’atmosphère de Titan,

- à l'élaboration de propositions concrètes de mesures expérimentales visant à améliorer la qualité des schémas réactionnels (précision et complétude) et donc la précision des modèles de chimie de l'atmosphère de Titan.

Ces résultats ne sont que préliminaires, un modèle amélioré des neutres devrait prendre en compte les incertitudes sur les coefficients de photodissociation et leur couplage avec les abondances (voir chapitre 2) et un modèle amélioré des ions devrait prendre en compte le couplage avec la chimie des neutres.

Le prochain objectif est donc de développer un modèle couplant totalement la chimie des ions et des neutres à 0D (puis éventuellement à 1D) en intégrant les incertitudes sur les constantes de réaction. La figure 4.4 présente très schématiquement l'état actuel des travaux et les couplages envisagés. La première étape a été de prendre en compte les résultats des modèles des neutres et les injecter dans le modèle des ions. L'étape suivante consistera à modéliser l'évolution simultanée de toutes les espèces chimiques (neutres et ions). Compte tenu des premiers résultats que nous avons obtenus, nous sommes convaincus que le passage au couplage complet permettra d'améliorer notablement notre connaissance de la chimie de la haute atmosphère de Titan.



## Chapitre 5

# La modélisation des observables et l'interprétation des observations

### 5.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de discuter de la manière d'interpréter les données issues d'observations des atmosphères planétaires et plus particulièrement celles qui permettent de déterminer l'abondance des composés atmosphériques. Nous allons focaliser notre étude sur deux types de données, les spectres de raies et les spectres de masse. Les spectres de raie sont obtenus par des spectromètres équipant des télescopes sur Terre, en orbite ou à bord des sondes interplanétaires. Les spectres de masse, plus rares, sont obtenus grâce à des spectromètres de masse lors de mesures in situ, comme c'est le cas en ce moment avec la sonde *Cassini* qui prélève des échantillons de l'atmosphère de Titan. À partir de ces spectres, on peut détecter la présence d'un composé et obtenir une information sur l'abondance de ce composé dans l'atmosphère (ou l'échantillon d'atmosphère).

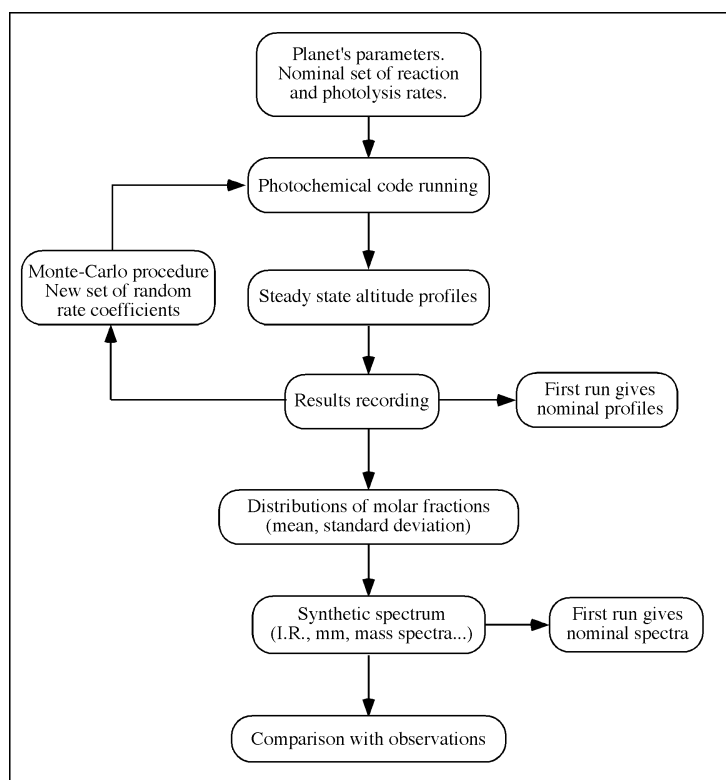
Dans le paragraphe 5.2, nous présentons brièvement les différentes méthodologies envisageables pour déterminer l'abondance d'un composé à partir d'une observation. Elles sont toutes basées sur le même principe : modéliser une observable et comparer le résultat à une observation. Nous discutons ces différentes méthodologies dans les paragraphes 5.3 et 5.4 en illustrant nos propos par la modélisation des spectres de masse et des spectres de raie. Finalement, à partir de ces études de cas, nous présentons une nouvelle méthodologie pour l'interprétation des observables dédiées à l'étude des atmosphères planétaires.

### 5.2 Une méthodologie optimale pour l'interprétation des observations ?

Pour interpréter un spectre de raie ou un spectre de masse, la méthode classique, que l'on peut qualifier de **méthodologie simple**<sup>1</sup>, consiste à faire une hypothèse sur les abondances des composés détectés par l'instrument. À partir de cette hypothèse, on génère un spectre synthétique (ou théorique) à partir d'un programme adapté : un programme de transfert radiatif pour les spectres de raie ou un programme de simulation de spectre de masse. Chaque abondance est un paramètre que l'on ajuste afin d'obtenir un accord entre les observations et les données issues de l'instrument (que l'on suppose calibrées, l'objectif ici n'est pas de parler de cet aspect de l'interprétation des données). La tâche peut s'avérer complexe si les spectres synthétiques

---

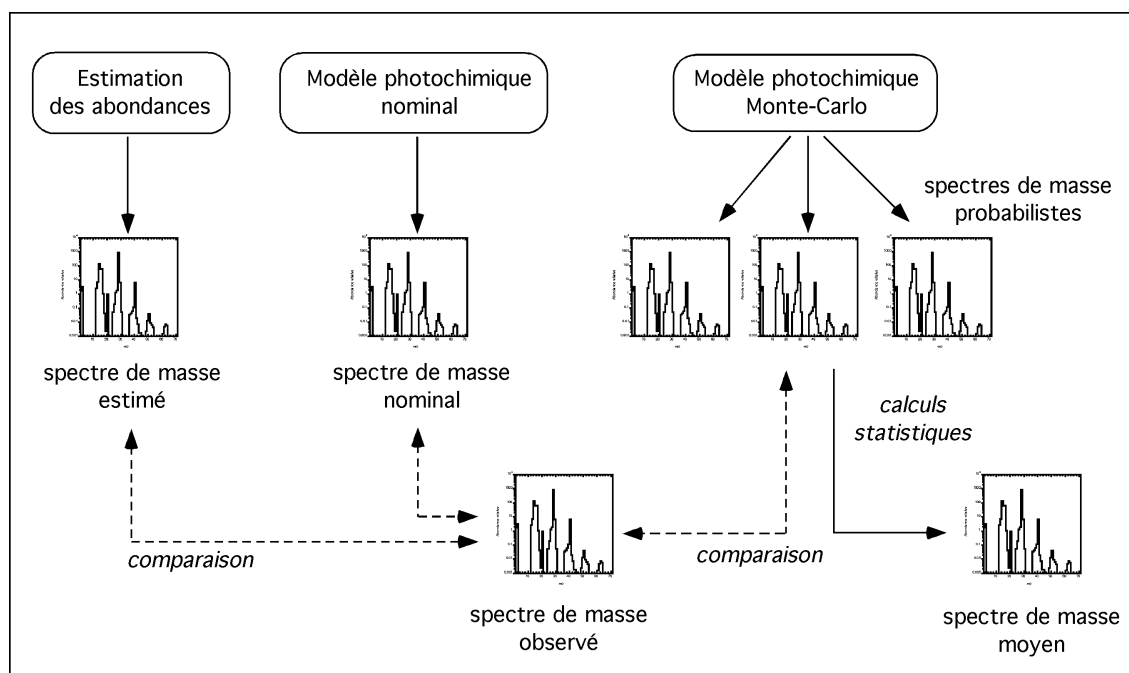
<sup>1</sup>Ce terme peut paraître péjoratif, il faut noter cependant que cette technique a donné, et donne encore, de très bons résultats. Cette méthode est qualifiée de simple au sens où l'on peut utiliser, a priori, une méthode plus compliquée pour obtenir davantage d'informations sur l'objet étudié.



**Figure 5.1** – Représentation de la méthodologie optimale des observables. A partir d'un modèle photochimique, et en tenant compte des incertitudes sur les constantes de réaction, on génère par Monte-Carlo la distribution des abondances. A partir de cette information, on peut en déduire des quantités statistiques comme l'abondance moyenne et l'écart-type. On peut aussi générer une distribution de spectres théoriques que l'on va comparer ensuite au spectre observé.

dépendent de plusieurs paramètres couplés. Il est possible aussi que d'autres paramètres que les abondances jouent un rôle sur la forme ou l'intensité du spectre. Cela peut être des paramètres physiques comme la température atmosphérique. Ces difficultés d'interprétation peuvent être contournées selon les cas, nous reviendrons sur ce point dans la suite.

L'inconvénient de cette méthode est que l'hypothèse faite sur les abondances n'est pas contrainte par un modèle physique ou chimique. L'avantage réside dans sa simplicité (relative). Une **méthodologie améliorée** consisterait à générer les spectres synthétiques à partir des abondances issues d'un modèle physique ou chimique, par exemple un modèle photochimique. L'interprétation des observations permettrait ainsi de remonter directement à des paramètres du modèle et donc des processus physico-chimiques qui contrôlent l'abondance des composés. Le principe de cette méthodologie améliorée est représenté sur la figure 5.1. Cette méthode, restreinte au profil nominal de chaque composé sans tenir compte des incertitudes sur les constantes de réaction, est utilisée par certains auteurs. A partir du modèle photochimique, on calcule l'abondance en altitude (pour un modèle 1D) de tous les composés du schéma réactionnel. On génère ensuite un spectre synthétique que l'on compare au spectre observé. Si l'accord est bon c'est que les abondances et l'ensemble des paramètres du modèle sont satisfaisants (au sens où ils sont en accord avec les données des observations). Si l'accord est mauvais, on modifie les paramètres du modèle, on exécute le programme de photochimie pour obtenir de nouvelles abondances, on génère un nouveau spectre et on recommence ce processus autant de fois que nécessaire pour obtenir un accord (si tant est que cet accord soit possible).



**Figure 5.2** – Méthodologies simple, améliorée et optimale pour la comparaison entre les spectres de masse théoriques et le spectre de masse observé. Dans la méthodologie simple, les abondances des composés sont estimées à la main. Dans la méthodologie améliorée, les abondances sont calculées par un modèle photochimique. Dans la méthodologie optimale, on tient compte des incertitudes sur les constantes de réaction.

Les chapitres 1 et 2 expliquent pourquoi il est indispensable de prendre les incertitudes sur les constantes de réaction en compte et présentent les implications que cela engendre sur les résultats des modèles photochimiques. La **méthodologie optimale** consisterait donc à prendre en compte ces incertitudes sur les constantes de réaction en suivant le schéma représenté sur la figure 5.1. Il ne s'agit plus alors de comparer un spectre théorique avec un spectre observationnel mais une distribution de spectres théoriques. La méthodologie optimale n'est clairement pas la méthode la plus simple mais c'est la méthode la plus rigoureuse. Nous allons discuter maintenant de ces différentes méthodologies en les appliquant à des cas concrets.

## 5.3 Interprétation des spectres de masse

### 5.3.1 Les méthodologies

Dans l'introduction, j'ai présenté trois types de méthodologie pour construire une observable. J'applique ici ces trois méthodologies dans le cas de la construction d'un spectre de masse théorique comparable à celui obtenu par l'instrument INMS actuellement en service à bord de la sonde *Cassini*. L'ensemble de ces méthodes est présenté sur la figure 5.2. Voici la manière dont les différents spectres de masse sont créés et utilisés :

**Spectre de masse estimé.** Le spectre de masse estimé est obtenu en faisant une estimation des abondances des composés que l'on pense être présents dans l'atmosphère (et qui contribuent potentiellement au spectre de masse observé). On fait des ajustements successifs de ces abondances jusqu'à obtenir un spectre théorique en accord avec le spectre observé. Plusieurs composés

peuvent contribuer à un même pic et il n'est donc pas facile de déterminer l'abondance de certains composés (voire de détecter certains composés).

**Spectre de masse nominal.** Le spectre de masse nominal est obtenu à partir des abondances calculées par un modèle photochimique et en ne considérant que les valeurs nominales des constantes de réaction. Ce spectre correspond donc au spectre de masse que l'on obtiendrait à partir de notre schéma réactionnel sans tenir compte des incertitudes sur les constantes de réaction. À partir de ce spectre nominal, on peut, a priori, faire une comparaison avec le spectre observé. Comme les abondances des composés obtenues par le modèle dépendent d'un certain nombre de paramètres (voir les chapitres 1 et 2), il est nécessaire d'ajuster les paramètres afin d'obtenir des abondances qui donnent un spectre théorique en accord avec le spectre observé (si cela est possible). Si un accord est trouvé, c'est que, a priori, l'ensemble du modèle est satisfaisant (c'est-à-dire le schéma réactionnel et les différents paramètres).

**Spectre de masse moyen.** Le spectre de masse moyen est obtenu à partir des  $N$  tirages de Monte-Carlo du modèle photochimique de Titan. Pour chaque tirage, on génère un spectre de masse à partir des abondances du modèle photochimique correspondant à ce tirage. Puis, à partir de ces  $N$  spectres, on calcule la valeur moyenne et l'écart-type de chaque pic du spectre. Cela nous donne un spectre de masse moyen.

**Spectre de masse probabiliste.** La valeur moyenne et l'écart-type de chaque pic nous informe sur la dispersion des valeurs de chaque pic par rapport à la valeur moyenne. Cette information est intéressante pour voir l'impact des incertitudes de la chimie sur les abondances des composés et donc sur leurs contributions relatives à chaque pic. Cependant, on ne peut pas comparer ce spectre moyen avec le spectre observé puisque les pics ne sont pas indépendants. Seuls les  $N$  spectres individuels que l'on appelle ici des spectres de masse probabilistes (puisque'ils sont le résultats d'une méthode de Monte-Carlo) sont comparables au spectre observé.

### 5.3.2 Résultats

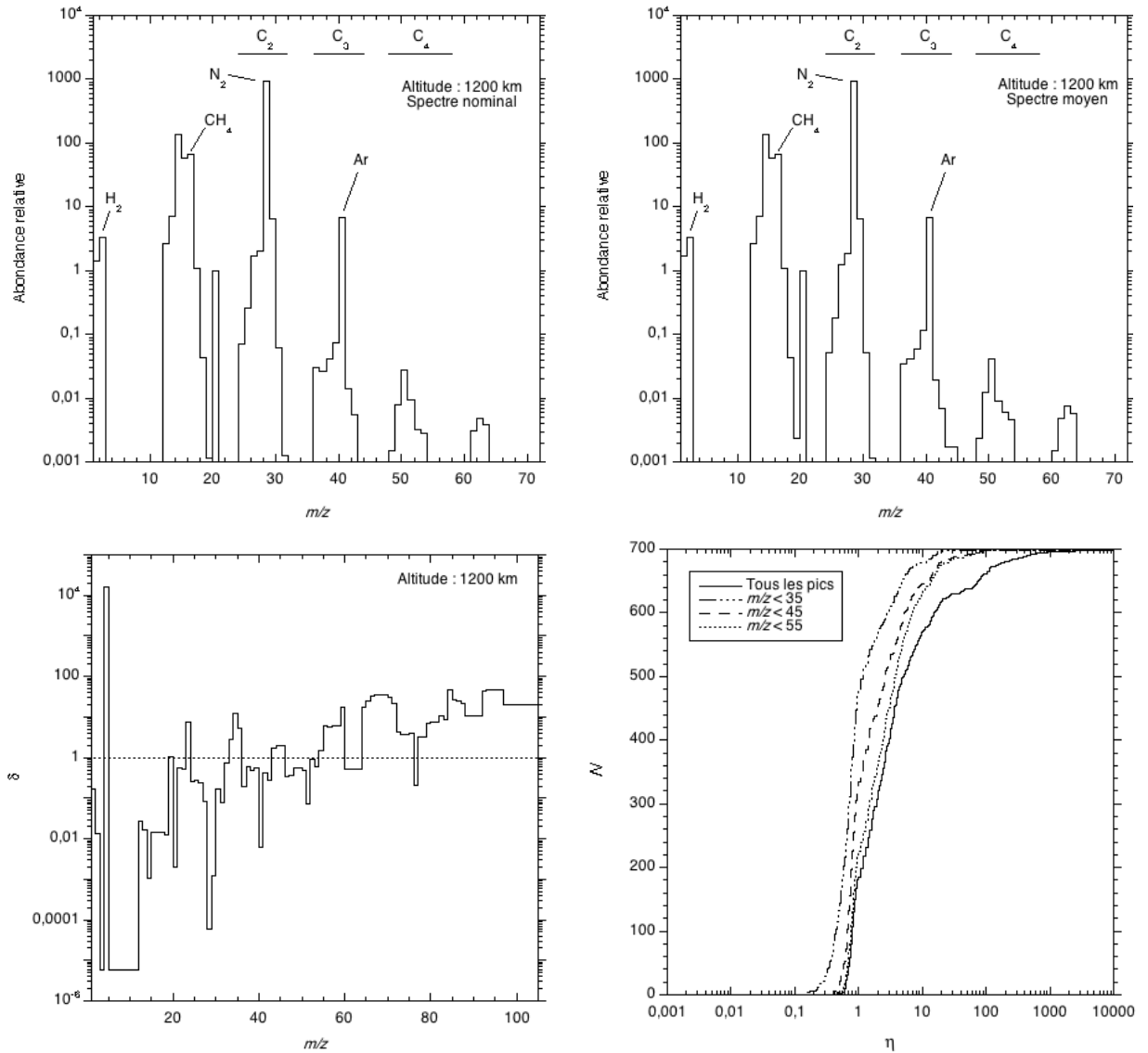
#### Pertinence du spectre nominal

Nous avons développé un modèle photochimique de Titan en tenant compte des incertitudes sur les constantes de réaction [44], [45]. Pour un coefficient de diffusion turbulente donné, nous avons exécuté 700 fois le programme de photochimie (voir chapitre 2). Le premier tirage correspondant au tirage nominal (obtenu avec les valeurs nominales des constantes de réaction). À partir de ces résultats, nous avons généré le spectre de masse nominal et le spectre de masse moyen représentés sur la figure 5.3. La première constatation que l'on peut faire c'est que le spectre moyen est relativement différent du spectre nominal. Pour s'en convaincre, la figure 5.3 présente l'écart relatif entre les deux spectres défini de la manière suivante.

Soit  $x_i^0$  la valeur du pic  $i$  dans le spectre de référence (ici le spectre nominal) et  $\bar{x}_i$  la valeur de ce même pic dans le spectre moyen. L'écart relatif est donné par :

$$\delta = \frac{|x_i^0 - \bar{x}_i|}{x_i^0} \quad (5.1)$$

On remarque que pour les masses les plus importantes, l'écart devient très important puisqu'il est largement au-dessus des 100%. Comparons maintenant les spectres issus des tirages Monte-Carlo avec le spectre nominal. On va utiliser pour cela un critère de validité pour définir si un spectre probabiliste est proche ou non du spectre nominal.



**Figure 5.3** – En haut à gauche : spectre théorique nominal obtenu à partir du modèle photochimique sans incertitudes. Certains composés sont facilement identifiables comme  $N_2$ ,  $CH_4$ , Ar et  $H_2$ . Les familles d'hydrocarbures en  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$  contribuent respectivement aux pics autour des masses 30, 40 et 50. En haut à droite : spectre théorique moyen obtenu à partir de 700 tirages du modèle photochimique de Titan. En bas à gauche :  $\delta$  est l'écart relatif de chaque pic du spectre moyen par rapport au pic correspondant du spectre nominal. La droite en pointillé donne un écart de 100 %. En bas à droite : le nombre  $N$  de spectres théoriques en accord avec le spectre nominal en fonction du paramètre  $\eta$  (voir le texte). Seuls les pics dont l'abondance relative est supérieure à  $10^{-3}$  sont pris en considération. Très peu de spectres, parmi les 699 spectres théoriques, sont en accord avec le spectre nominal pour  $\eta < 100$  %.

Soit  $x_i^j$  la valeur du pic  $i$  pour le spectre  $j$ . On cherche à vérifier la condition :

$$\forall i, \frac{|x_i^0 - x_i^j|}{x_i^0} < \eta \quad (5.2)$$

où  $\eta$  est un paramètre. Si cette condition est vérifiée, le spectre  $j$  est comptabilisé, sinon, il est rejeté. Pour une valeur donnée de  $\eta$ , on compte le nombre  $N(\eta)$  de spectres qui sont en accord avec le spectre de référence (c'est-à-dire qui vérifient la condition ci-dessus). Le résultat est présenté sur la figure 5.3.

Ce résultat est intéressant car il nous amène à nous interroger sur la pertinence d'utiliser le spectre nominal pour faire une comparaison avec les observations puisque ce spectre nominal n'est pas le spectre le plus représentatif de la distribution des spectres issus de la méthode de Monte-Carlo. Par exemple, il n'y a que 5 spectres probabilistes qui sont en accord avec le spectre nominal si l'on prend une valeur de  $\eta = 60\%$ . Le nombre de spectres probabilistes qui sont en accord avec le spectre nominal augmente si on ne s'intéresse qu'aux masses faibles. Ce nombre passe à 14 pour  $m/z < 55$ , 49 pour  $m/z < 45$  et 209 pour  $m/z < 35$ .

Ainsi, le spectre nominal n'est qu'un spectre quelconque de la distribution des spectres possibles que l'on peut générer à partir des résultats d'un modèle photochimique. Il n'est pas le spectre le plus représentatif de cette distribution et il n'y a donc aucune raison d'utiliser ce spectre, plutôt qu'un autre, pour faire une comparaison avec le spectre observé. La méthodologie correcte nécessite d'étudier la distribution complète des spectres issus du tirage Monte-Carlo.

**Remarque :** on avait déjà remarqué [45] que le profil moyen de chaque composé issu du modèle photochimique était différent du profil nominal. Pour un modèle 1D, le faible nombre de tirages (quelques centaines) laisse planer un doute sur la représentativité statistique de ce résultat. En utilisant un modèle 0D, j'ai vérifié en faisant plus de 10 000 tirages que la valeur moyenne des concentrations pour un composé donné était toujours différente de la valeur de la concentration nominale (et de la valeur médiane). Ces différences sont en fait le reflet du caractère non linéaire du système photochimique.

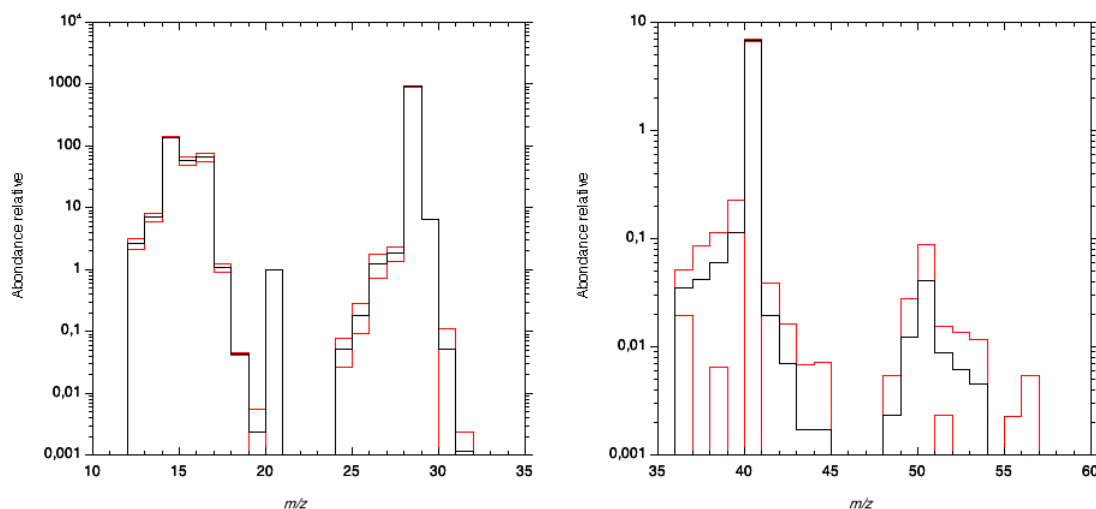
### Les spectres de masse probabilistes

Chaque tirage Monte-Carlo du modèle photochimique calcule un ensemble d'abondances à partir desquelles on peut générer un spectre de masse probabiliste. L'importance des incertitudes sur les abondances est responsable d'une importante dispersion des spectres théoriques. Sur la figure 5.4 sont représentés des agrandissements du spectre théorique moyen et les spectres à  $1-\sigma$  d'incertitude statistique. Plus les masses sont élevées, plus l'incertitude est importante. Selon la limite inférieure que l'on se fixe sur l'abondance relative, certains pics peuvent apparaître ou disparaître selon le tirage.

Sur la figure 5.5 est représenté le seul spectre de masse INMS des neutres publié à ce jour. Ce spectre, d'après l'un des auteurs (communication personnelle), est mal calibré et ne peut être utilisé pour faire des comparaisons avec des modèles<sup>2</sup>. On remarque ainsi que l'incertitude sur le spectre de masse INMS est très inférieure à celle du spectre théorique moyen. Ceci dit, comme nous l'avons précisé plus haut, ce sont les spectres de masse probabilistes pris individuellement qui doivent être comparés avec le spectre observé.

La méthodologie qui devrait être entreprise (et que nous envisageons d'effectuer dès que les données calibrées seront disponibles) est la suivante :

<sup>2</sup>Il est à noter que les spectres de masse théoriques présentés ici ne tiennent pas compte des rapports isotopiques des principaux éléments de Titan.



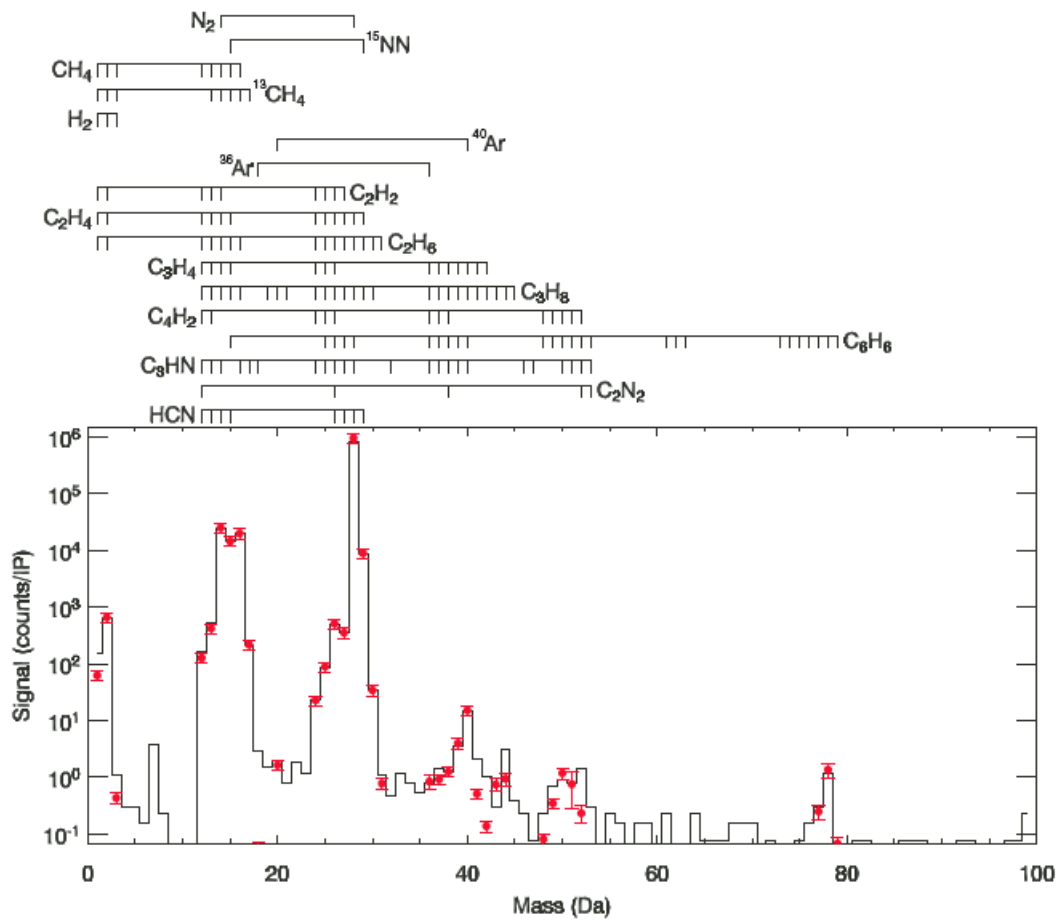
**Figure 5.4** – Agrandissements du spectre théorique moyen. En noir, le spectre moyen. En rouge, l'incertitude sur le spectre moyen.

- il faut se donner un critère de validité (voir l'équation 5.2),
- il faut ensuite comparer chaque spectre théorique probabiliste avec le spectre observé selon le critère énoncé ci-dessus,
- on comptabilise le nombre de spectres valides.

Il reste ensuite à définir quelle est la fraction minimale de spectre théoriques qui doit être valide pour déclarer que le modèle est en accord avec les observations. Etant donné que les résultats du modèle dépendent de la valeur de plusieurs paramètres, il faudra générer autant de distributions de spectres que l'on juge nécessaire pour tester l'influence de ces différents paramètres, puis comparer chacune de ces distributions avec les observations. Cette méthode revient à attribuer à chaque distribution un score qui définit un **niveau de confiance du modèle** vis-à-vis de ces observations. Il est clair que cette méthodologie est fastidieuse (tant que la vitesse des ordinateurs imposera des temps de calcul longs).

### 5.3.3 Conclusion

La méthodologie de la modélisation des observables est discutée et appliquée au cas des spectres de masse. La méthode simple, qui consiste à faire des hypothèses sur les abondances des composés, souffre du fait que ces hypothèses ne sont pas contraintes par un modèle physique ou chimique. De plus, l'inversion du spectre de masse est délicate, parfois impossible. La méthode que j'ai qualifiée d'améliorée, qui utilise un modèle photochimique pour calculer les abondances des composés, semble prometteuse mais elle n'est en fait pas correcte puisqu'elle utilise un jeu d'abondances qui n'est pas représentatif de la "solution réelle" du modèle photochimique. Cette solution réelle est en fait une distribution d'abondances qui est le résultat de l'imprécision des constantes de réaction utilisées dans le schéma réactionnel. On propose ici une méthode optimale et rigoureuse pour comparer les sorties du modèle photochimique et un spectre de masse observé. Cependant, cette méthode est excessivement fastidieuse puisque, pour tester les différents paramètres du modèle, il faut générer plusieurs distributions de spectres probabilistes auxquelles on va attribuer un **score** (un niveau de confiance) en fonction de sa capacité à reproduire les



**Figure 5.5** – Spectre de masse de l'instrument INMS/Cassini obtenu pendant le vol T<sub>a</sub> le 26 octobre 2004. Spectre moyen pour les altitudes comprises entre 1174 et 1230 km. Les bars en haut du graphe indique les pics d'ionisation et de dissociation des fragments des espèces indiquées. Plusieurs espèces peuvent contribuer de manière importante à un même pic. Les points en rouge correspondent au spectre synthétique obtenu en fixant les abondances de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>. La barre d'erreur correspond à une incertitude de calibration de 20% ou 1- $\sigma$  d'incertitude statistique. D'autres composés ont été identifiés comme C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, HCN, HC<sub>3</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

observations.

## 5.4 Interprétation des spectres de raie

### 5.4.1 Les méthodologies

Nous avons vu dans le paragraphe 5.2 les différentes méthodologies pour modéliser des observables et leur application aux spectres de masse dans le paragraphe 5.3. Ces méthodologies sont aussi valables (globalement) dans le cas de la modélisation des spectres de raie. Le problème est cependant ici, à mon sens, beaucoup plus complexe. Nous allons présenter dans ce paragraphe la démarche sur laquelle nous envisageons de travailler prochainement.

Pour modéliser un spectre de raie, on fait appel à un programme de transfert radiatif que je ne vais pas détailler ici. Le principe est le suivant. Si on suppose que la couche atmosphérique étudiée est à l'équilibre thermique, l'intensité spécifique  $I_\nu$  [ $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{Hz}^{-1}$ ] sur une ligne de



visée est donnée par la relation :

$$I_\nu = (I_\nu)_0 e^{-\tau_\nu(L)} + \int_0^{\tau_\nu(L)} B_\nu(T(z)) e^{-\tau_\nu} d\tau_\nu \quad (5.3)$$

où  $(I_\nu)_0$  est l'intensité spécifique de la couche la plus basse du modèle assimilée à une sphère de Lambert<sup>3</sup>,  $\tau_\nu$  est la profondeur optique,  $L$  est l'épaisseur de l'atmosphère sur la ligne de visée,  $B_\nu(T(z))$  la fonction de Planck à la température  $T(z)$  à l'altitude  $z$ .

Un spectre de raie est défini par un profil de raie qui est caractérisé par l'intensité de la raie (la hauteur du pic par rapport au niveau de référence) et la largeur de la raie. Cet élargissement provient de l'effet Doppler et des collisions qui décalent plus ou moins la fréquence centrale de la raie. Le profil d'une raie, spécifique à un composé donné, va dépendre de la variation en altitude de l'abondance de ce composé. Deux exemples d'utilisation de ce type de modèle de transfert radiatif sont présentés dans les encadrés 14 et 15.

A l'instar du cas d'étude précédent, on peut définir trois types de spectre de raie. On s'intéresse ici au cas simple d'un spectre idéal émis par une seule molécule. On suppose par ailleurs que la température atmosphérique est bien connue (pour simplifier le problème).

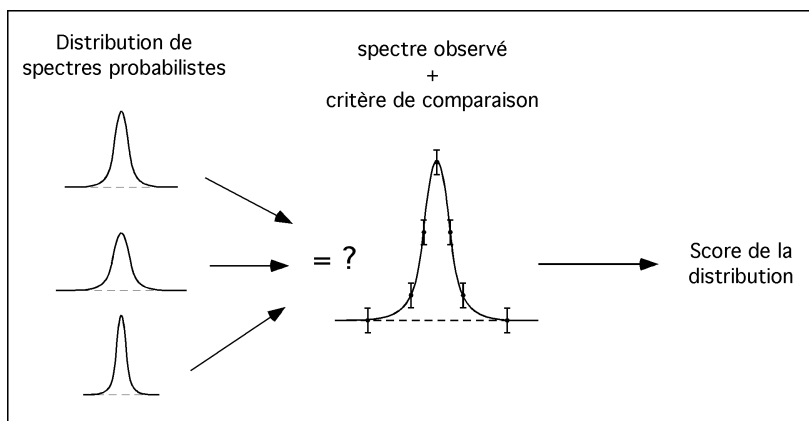
**Spectre de raie estimé.** Le spectre de raie estimé est obtenu en faisant une estimation de l'abondance du composé. L'hypothèse la plus simple est de considérer que son abondance est constante avec l'altitude, ainsi on ne doit ajuster qu'un seul paramètre pour faire correspondre le spectre théorique avec le spectre observé.

**Spectre de raie nominal.** Le spectre de raie nominal est obtenu à partir de l'abondance calculée par un modèle photochimique et en ne considérant que les valeurs nominales des constantes de réaction. Comme les abondances des composés obtenues par le modèle dépendent d'un certain nombre de paramètres (voir les chapitres 1 et 2), il est nécessaire d'ajuster les paramètres afin d'obtenir un spectre théorique en accord avec le spectre observé (si cela est possible). Si un accord est trouvé, c'est que, a priori, le modèle est satisfaisant (c'est-à-dire le schéma réactionnel concernant le composé étudié et les différents paramètres).

**Spectre de raie moyen.** Le spectre de raie moyen est obtenu à partir des  $N$  tirages de Monte-Carlo du modèle photochimique de Titan (voir figure 5.1). A partir de la distribution des profils en altitude, on peut déterminer un profil moyen et l'utiliser pour générer un spectre de raie moyen. Cette méthode présente un problème conceptuel manifeste. En faisant la moyenne, on gomme les variations en altitude de chaque profil d'abondance. Le spectre de raie moyen n'a donc rien de physique. En étudiant le spectre de raie moyen et les deux spectres de raie à  $1\pm\sigma$  d'incertitude statistique, on a une estimation grossière des variations possibles du spectre théorique.

**Spectre de raie probabiliste.** La méthodologie la plus rigoureuse là encore, est de comparer les  $N$  spectres théoriques, issus des  $N$  profils d'abondance du modèle photochimique, avec le spectre observé. On compte le nombre de spectres probabilistes qui sont en accord avec le spectre observé selon un critère à définir. Ce nombre donne un score à la distribution des profils d'abondance. On peut alors comparer différentes distributions de profils générées pour différentes valeurs des paramètres physico-chimiques du modèle photochimique. Le principe est résumé sur la figure 5.6.

<sup>3</sup>La sphère de Lambert est une sphère dont la surface est parfaitement diffusante ; c'est le modèle le plus simple pour décrire la réflexion d'une planète.



**Figure 5.6** – Méthodologie de comparaison d'une distribution des spectres théoriques issus d'un modèle photochimique avec un spectre observé. Selon un critère de comparaison donné, on attribue à cette distribution un score. On peut ensuite comparer différentes distributions.

#### 5.4.2 Vers une méthodologie optimale

Nous avons montré dans l'étude de cas du spectre de masse que le spectre nominal était différent du spectre moyen et qu'il n'était pas représentatif de l'ensemble de la distribution des spectres de masse. On ne pouvait donc pas l'utiliser comme spectre de référence théorique à comparer avec les observations. Dans le cas présent, la situation est identique. Le profil d'abondance nominal n'est qu'un profil quelconque de la distribution des profils d'abondance (voir encadré 7). On peut donc penser que le spectre de raie dit nominal ne peut pas être utilisé comme spectre de référence théorique pour comparer les résultats du modèle photochimique aux observations. C'est un point que nous sommes en train de vérifier.

Sur le principe, la méthodologie représentée sur la figure 5.6 est la plus rigoureuse mais elle demande des temps de calculs conséquents. Il faut en effet générer autant de spectres de raie qu'il y a de profils d'abondances. De plus, tout ceci doit être répété pour un nouveau jeu des valeurs des paramètres du modèle photochimique. Nous réfléchissons actuellement sur une méthodologie qui ferait un compromis acceptable entre temps de calcul et rigueur de la méthode. Il pourrait s'agir de choisir, selon certains critères, dans l'ensemble des spectres probabilistes, ceux qui sont les plus représentatifs d'un point de vue statistique de la distribution. Ces critères doivent prendre en compte la manière dont les spectres de raie changent de profil à cause de la variation en altitude de l'abondance du composé étudié. On pourrait s'aider pour cela des fonctions de contribution qui permettent de savoir dans quelle partie de l'atmosphère se forme principalement la raie.

#### 5.4.3 Conclusion

La méthodologie qui consiste à chercher "à la main" le meilleur profil d'abondance (c'est-à-dire celui qui donne le meilleur accord entre spectre simulé et spectre observé) est de loin la plus simple. Les limites de cette méthodologie sont bien identifiées et dans ce cadre, elle reste intéressante pour interpréter les spectres observés. Au point où en sont les travaux actuels, je pense que la méthodologie qui consiste à déterminer l'abondance d'un composé à partir d'un spectre de raie en couplant un modèle de transfert radiatif avec un modèle photochimique n'est pas encore clairement définie. Nous faisons dans ce chapitre une proposition de méthodologie que nous allons tester prochainement sur un cas concret. Ce sera l'occasion de vérifier si le

Encadré n°14 - Référence n°[60]

### Seasonal effects in the thermal structure of Saturn's stratosphere from infrared imaging at 10 microns

J.L. Ollivier<sup>a</sup>, F. Billebaud<sup>a</sup>, P. Drossart<sup>b</sup>, M. Dobrijevic<sup>a</sup>, M. Roos-Serote<sup>c</sup>, T. August-Bernex<sup>a</sup>, and I. Vauglin<sup>d</sup>

<sup>a</sup>*Observatoire de Bordeaux, BP 89, 32270 Floirac, France*

<sup>b</sup>*DESPA, Observatoire de Paris, 92195 Meudon, France*

<sup>c</sup>*Observatorio Astronomico de Lisboa, 1349-018 Lisboa, Portugal*

<sup>d</sup>*Observatoire de Lyon, 69561 Saint Genis Laval, France*

*Astron. Astrophys.*, **356**, 347–356. 2000

**Abstract.** We present thermal infrared images of Saturn recorded with the Canada-France-Hawaii 3.6 meter Telescope (CFHT) in 1992, during Saturn's northern summer (145.5° of solar longitude). These observations were made using C10μ, a 64×64 pixel camera, at 6 different wavelengths (10.91, 11.69, 12.47, 13.09, 13.29 and 13.48 μm), sensitive to phosphine (PH<sub>3</sub>), ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), and acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Many features are clearly visible, in particular (i) a bright north-equatorial belt (11.69, 12.47, 13.09, 13.29 and 13.48 μm), (ii) a very bright north-polar emission (especially at 11.69 and 12.47 μm), (iii) a darker zone corresponding to the ring occultation. We used an infrared radiative transfer code to model the emission of Saturn's atmosphere at the observed wavelengths. Three set of parameters are of importance : (i) the cloud distribution and properties, (ii) the thermal profile, and (iii) the compound abundances. From the present observations and from comparison with previous ones obtained by other authors (Tokunaga et al. 1978), we can conclude that the observed structures likely originate in the seasonal cycle of Saturn. Its effect concentrates essentially at levels located above the 200-300 mbar level. We also retrieve the latitudinal evolution of the thermal profile : we show that the tropospheric temperature decreases towards the pole by about 3K, whereas the stratospheric temperature has the same behavior as the tropospheric temperature between 15° N and 40° N, and greatly increases (about +10K) beyond 60° N. We also explore the possibility of explaining these features with variable hydrocarbon abundances : an enhancement of a factor of 5.5 of the ethane mixing ratio and of a factor of 6 of the acetylene mixing ratio appears then necessary at high latitudes (60° N). But, from comparison with previous works (Tokunaga et al. 1978), we consider that this latter explanation is not likely.

spectre de raie nominal répond ou non à l'objectif qui lui est dévolu : améliorer la méthodologie simple en reliant le spectre théorique "nominal" à des paramètres physico-chimiques du modèle photochimique.

## 5.5 Conclusion

J'ai présenté dans ce chapitre différentes méthodologies pour interpréter une observable comme un spectre de masse ou un spectre de raie. Compte tenu des travaux que nous avons effectués, je pense que la méthodologie la plus classique (que j'ai qualifié de simple) est pertinente malgré sa simplicité. Elle permet de déterminer en première approximation l'abondance des composés détectés par les observations. A contrario, une méthodologie plus développée (que j'ai qualifié d'améliorée) basée sur les résultats d'un modèle photochimique classique, n'est pas rigoureuse. Si l'on souhaite faire mieux que les méthodes simples, il est nécessaire d'utiliser une méthodologie beaucoup plus compliquée (que j'ai qualifié d'optimale) basée sur les résultats d'un

Encadré n°15 - Référence n°[11]

**Observations of CO on Saturn and Uranus at millimeter wavelengths : New upper limit determinations.**T. Cavalié<sup>a</sup>, F. Billebaud<sup>a</sup>, T. Fouchet<sup>b</sup>, E. Lellouch<sup>b</sup>, T. Encrenaz<sup>b</sup>, J. Brillet<sup>a</sup>, M. Dobrijevic<sup>a</sup><sup>a</sup> *Université Bordeaux 1, CNRS, Observatoire Aquitain des Sciences de l'Univers, Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux, Floirac, France*<sup>b</sup> *Observatoire de Paris-Meudon, Laboratoire d'Etudes Spatiales et d'Instrumentation en Astrophysique, 92195 Meudon, France**Astron. Astrophys.*, In preparation. 2007

**Abstract.** We tried to detect CO lines at millimeter wavelengths on Saturn and Uranus in order to better constrain the origin of this compound in the atmospheres of both planets. CO supplies can be either of internal or of external origin. We recorded large multi-band spectra of Saturn and Uranus at the frequencies of the J=1->0 and J=2->0 CO lines, at the IRAM 30m-telescope, Spain, using Lellouch et al. (2005) and Hesman et al. (2007) observing technique. As we do not detect any CO line on the spectra, we derive new upper limits of the abundance of CO in the atmospheres of Saturn and Uranus. The value we obtain for Saturn is close to the value of the stratospheric abundance for the external origin model of Noll et al. (1990). The upper limit we derive on Uranus is smaller than the value derived from the first observation of CO on Uranus, at infrared wavelength, by Encrenaz et al. (2004). As their fluorescence model did not take scattering effects, into account, their value could be overestimated.

modèle photochimique qui incorporent les incertitudes sur les constantes chimiques. Il reste encore beaucoup de recherche à effectuer, dans ce cadre là, pour trouver le meilleur compromis entre le temps de calcul et la rigueur de cette méthode. Cependant, un principe général se dégage que l'on peut résumer comme suit.

Une méthodologie rigoureuse et complète pour interpréter des observations consiste à utiliser un modèle photochimique qui tient compte des incertitudes sur les constantes de réaction du schéma réactionnel. Le meilleur moyen que nous ayons trouvé pour l'instant pour tenir compte de ces incertitudes est d'utiliser une méthode de Monte-Carlo (voir chapitre 2). Cette méthode produit une distribution d'abondances que l'on doit utiliser ensuite pour générer une distribution d'observables (spectres de masse ou spectres de raie par exemple). En définissant un critère de validité entre un spectre théorique et un spectre observé, on peut associer à une distribution d'observables un certain score. Ce score peut ensuite être utilisé pour comparer les différentes distributions d'observables qui ont été obtenues en modifiant les paramètres physico-chimiques du modèle photochimique. On peut remonter ainsi à l'abondance des composés et aux processus responsables de ces abondances. La nouveauté de cette approche est de définir la notion de **niveau de confiance du modèle photochimique**. On sera d'autant plus confiant de la valeur des résultats d'un modèle photochimique que le score associé à ces résultats est important. C'est un concept, je pense, complètement nouveau dans le domaine de l'interprétation des observables et l'utilisation d'un modèle photochimique en planétologie.

Pour illustrer rapidement ce dernier point, prenons l'exemple du coefficient de diffusion turbulente  $K(z)$ . C'est un paramètre essentiel des modèles photochimiques qui traduit l'efficacité du transport dans l'atmosphère (voir chapitre 1). A l'heure actuelle, à chaque nouvelle interprétation d'une observation qui utilise un modèle photochimique, on obtient une nouvelle valeur de

ce coefficient. Aucun critère n'a été défini pour nous aider à départager les différentes valeurs obtenues. On peut même dire que la publication de ces différentes valeurs de  $K(z)$  n'apporte pas grand chose à la communauté. La méthodologie que nous proposons permettrait d'associer à chaque profil de  $K(z)$  obtenu, un niveau de confiance, qui peut être considéré comme étant équivalent à une incertitude.

**Remarque :** l'approche présentée dans ce chapitre est identique sur le principe à la méthode d'analyse bayésienne par Monte Carlo. Elle permet d'estimer a posteriori l'incertitude sur un paramètre du modèle en tenant compte des incertitudes a priori sur l'ensemble des paramètres d'entrée du modèle et les contraintes observationnelles. Cette méthode est utilisée, par exemple, dans les modèles d'atmosphère terrestre (voir par exemple [26]). Pascal Pernot et Nathalie Carrasco (LCP Orsay) développent actuellement cette méthode pour l'analyse des spectres de masse des ions de la sonde Cassini (voir [62]). Je compte appliquer prochainement, avec leur aide, cette méthode aux cas présentés dans ce chapitre.



## Chapitre 6

# Les aérosols de Titan

### 6.1 Introduction

Titan, satellite de Saturne, possède une atmosphère dense (près de 1.5 bar au sol), étendue (plus de 1500 km) et composée principalement d'azote moléculaire ( $N_2$ ) et de méthane ( $CH_4$ ). Ces composés sont dissociés dans la haute atmosphère, engendrant une chimie très active, jusqu'à la production de composés organiques réfractaires qui forment après condensation des particules de taille nanométrique appelées des précurseurs d'aérosols. Ces petites particules tombent vers le sol, se collent les unes aux autres et leur taille croît en formant ainsi des **aérosols** qui atteignent des tailles de l'ordre du micron. En laboratoire, les expériences de simulation de l'atmosphère de Titan produisent aussi des particules de suie appelées **tholins** que l'on pense être des analogues des aérosols de Titan. Les aérosols requièrent une attention particulière du fait de leur intérêt pour la compréhension de Titan et de leur rôle potentiel dans la chimie organique prébiotique. Ils posent aussi un réel défi aux modélisateurs. Il est en effet très difficile de simuler leur production à partir des modèles photochimiques. Aucun modèle correct de la production de ces aérosols n'a pu être établi pour l'instant à cause de l'incomplétude des schémas réactionnels et de notre méconnaissance de la composition chimique de ces particules.

Les aérosols de Titan sont importants pour plusieurs raisons. Ils représentent l'un des produits ultimes de la chimie (en phase gazeuse) extrêmement riche de l'atmosphère de Titan. Ils sont peut-être les précurseurs d'une chimie plus complexe à la surface. Ils servent de noyau de condensation dans la basse atmosphère participant ainsi au changement de phase des composés organiques produits dans la stratosphère et à la production de brumes. Les aérosols jouent un rôle crucial sur la structure thermique de l'atmosphère et de la surface ainsi que sur l'albédo de la planète. Une fois produites, ces particules se déposent sur le sol et pourraient recouvrir certaines zones de la surface sur des épaisseurs importantes.

Nos meilleurs moyens d'investigation des aérosols de Titan sont les observations et les expériences de simulations en laboratoire. Elles nous permettent d'estimer leur concentration, leur taille et leur composition. Les modèles de microphysique nous permettent d'étudier leur évolution dans l'atmosphère. Cependant, il existe peu de travaux concernant la modélisation photochimique des aérosols. Le premier objectif de ce chapitre est d'introduire cette problématique en présentant quelques résultats préliminaires issus de notre modèle photochimique. Nous allons présenter dans le paragraphe 6.2 la manière dont la production des aérosols peut être abordée dans les modèles photochimiques en présentant notamment les limitations de cette approche. Le modèle nous permet d'estimer le taux de production des précurseurs d'aérosols dans l'atmosphère. Dans le paragraphe 6.3, nous présentons un modèle simplifié de microphysique des aérosols qui utilisent en entrée les résultats du modèle photochimique. Ce modèle donne la concentration et la taille des aérosols jusqu'à la surface.

Le second objectif de ce chapitre est de présenter des travaux récents sur l'impact des aérosols sur l'observation radar. La technique de l'observation radar est l'une des spécialités de l'équipe planétologie du Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux (LAB) et nous avons entamé ces dernières années, en préparation à l'interprétation des données *Cassini/Huygens*, des travaux dédiés à l'observation radar de Titan. Dans les paragraphes 6.4 et 6.5 nous résumons brièvement ces premiers travaux.

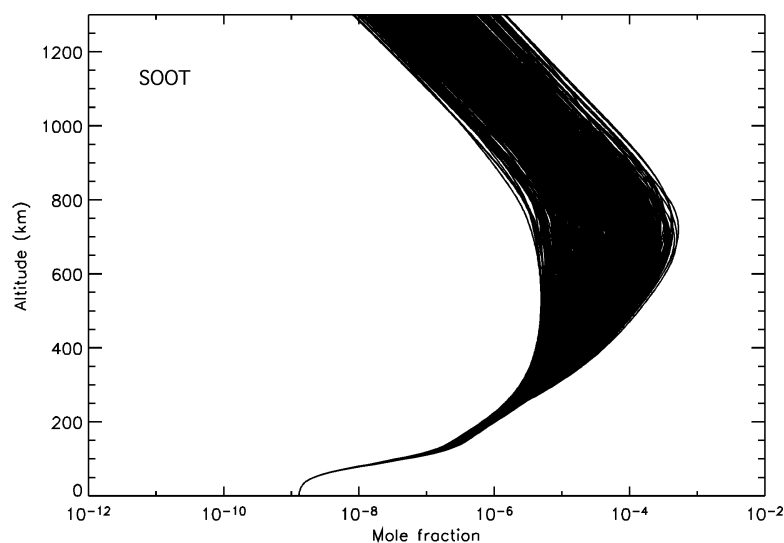
## 6.2 La production d'aérosols dans l'atmosphère de Titan

### 6.2.1 Comment modéliser la production d'aérosols ?

Les aérosols sont produits par la chimie de Titan. Les principaux éléments de cette chimie sont C et H, provenant du  $\text{CH}_4$ , N qui provient de  $\text{N}_2$  et O qui provient de  $\text{H}_2\text{O}$ . Pour modéliser la production des aérosols, il faudrait connaître la composition chimique des composés réfractaires qui forment ces particules. Les tholins produits en laboratoire ont, suivant les conditions expérimentales, un rapport C/N compris grossièrement entre 1 et 3, un rapport C/H de l'ordre de 1, et probablement une faible inclusion de O. La masse molaire des tholins est comprise entre 500 et 1000 g/mole. Des cycles aromatiques et des groupements chimiques ( $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ ) et ( $-\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ ) ont été mis en évidence par exemple. Cependant, nous ne connaissons pas exactement leur composition. Il n'est donc pas possible pour l'instant d'inclure dans un schéma réactionnel des réactions de type :  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{composé organique (aérosol)}$ . Une façon d'aborder le problème serait d'écrire les aérosols sous la forme  $\text{C}_\alpha\text{H}_\beta\text{O}_\gamma\text{N}_\delta$  où les quantités  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  pourraient être déduites des tholins. Dans ce cas, il faudrait pouvoir créer un schéma réactionnel en identifiant toutes les réactions (ainsi que leur vitesse de réaction et leur facteur d'incertitude) qui produisent ces composés. Ces données ne sont pas disponibles actuellement.

Le schéma réactionnel que nous avons créé pour modéliser la photochimie de Titan [44] est d'autant plus incomplet que la taille des composés est grande. Au delà de  $\text{C}_4$ , le schéma ne peut pas être considéré comme représentatif de la chimie des hydrocarbures ayant lieu dans l'atmosphère de Titan. La chimie des composés azotés et oxygénés est incomplète aussi. L'une des conséquences de cette incomplétude, est qu'il est nécessaire de créer dans le schéma des composés fictifs qui jouent le rôle de "poubelle". Ils correspondent à des composés pour lesquels nous n'avons pas d'informations réactionnelles (vitesse de réaction et photodissociation). Ils permettent aussi d'évacuer un surplus d'éléments (C, H, O et N) qui viendraient, sans eux, augmenter artificiellement la concentration des composés plus légers du modèle. Ces composés sont souvent appelés "PRODUITS" dans les modèles. Par analogie aux tholins (particules de suie), nous les avons appelés "SOOT". La table 6.1 présente les 29 réactions qui produisent ces SOOT dans notre modèle. Comme on peut le voir, la disparité des compositions des aérosols fictifs est importante. Il ne faut donc pas prendre ces compositions au pied de la lettre. Ici, nous faisons en fait l'hypothèse que les éléments inclus dans SOOT vont finalement produire des **précurseurs d'aérosols** (des processus physiques vont faire croître la taille de ces précurseurs qui vont devenir des aérosols). Par ailleurs, nous n'incluons pas dans les précurseurs les phases condensées des composés qui forment des pluies ou des glaces (comme  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Comme au final, tous les éléments du modèle photochimique se retrouvent dans des aérosols ou des phases condensées, nous faisons donc l'hypothèse que les éléments des composés SOOT ne sont pas ré-injectés dans des composés qui pourraient condenser en pluie ou glace dans notre modèle photochimique. Cela signifie encore qu'il n'est pas utile de connaître le détails des processus qui mènent aux aérosols, il suffit de calculer le taux de production de composés fictifs qui ne vont pas être recyclés dans des composés plus simples qui vont condenser. Il est difficile d'évaluer la validité de l'hypothèse qui concerne le recyclage éventuel des composés lourds sans connaître le





**Figure 6.1** – Profils d'abondance du composé fictif SOOT dans l'atmosphère de Titan. Résultat du modèle photochimique [45] pour 500 tirages dans le cas d'une basse homopause.

schéma réactionnel. Cependant, cette hypothèse sera d'autant plus discutable que l'on est proche de la zone de condensation des composés organiques.

### 6.2.2 Le taux de production des précurseurs d'aérosols

A partir du modèle photochimique de Titan [45], nous avons calculé le taux de production des SOOT pour les 29 réactions de la table 6.1. Le résultat est représenté sur la figure 6.2. On remarque la présence de deux pics. Dans le cas d'un **modèle de diffusion turbulente avec une haute homopause** [76], les réactions qui contribuent au pic de haute altitude sont : R6 (58.6%), R4 (22.3%) et R2 (12.7%), et les réactions qui contribuent au pic de basse altitude sont : R26 (70.7%) et R9 (27.1%). Dans le cas d'un **modèle de diffusion turbulente avec une basse homopause** [77], les réactions qui contribuent au pic de haute altitude sont : R6 (72.8%), R4 (17.5%), R7 (4.9%), R2 (2.9%) et R1 (1.6%), et les réactions qui contribuent au pic de basse altitude sont : R26 (68.8%), R9 (24.4%) et R17 (6.8%).

A partir de ces courbes, on peut calculer le taux de production en masse des précurseurs d'aérosols. On remarque dans la table 6.1 que les deux composés principalement produits par les réactions R6 et R26 ont des masses molaires de l'ordre de  $110 \text{ g.mole}^{-1}$  (moyenne des deux composés). Cela donne dans le cas d'une basse homopause, un taux de production de  $9.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , soit  $1.8 \times 10^{-14} \text{ g.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Ce résultat est compatible avec le taux de production obtenu par différents modèles de microphysique, modèles photochimiques et simulations de laboratoire, qui est de l'ordre de  $0.5 - 2 \times 10^{-14} \text{ g.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  [56]. En revanche, l'apparition de deux pics de production n'est pas en accord avec tous les travaux antérieurs. Je ne vais pas développer la comparaison avec les autres modèles et les observations car il faut, avant cela, déterminer l'incertitude sur ce taux de production. Même si nous considérons que notre démarche est justifiée (création d'un composé fictif "SOOT"), les incertitudes importantes sur les constantes de réaction vont engendrer des incertitudes sur le taux de production des SOOT qu'il est important de calculer (voir le chapitre 2). Il faut rappeler cependant que l'on ne peut pas calculer l'erreur due à l'incomplétude du schéma réactionnel et que le modèle photochimique ne tient pas compte encore des incertitudes sur les coefficients de photodissociation qui sont couplés aux incertitudes sur les abondance. Nous n'avons accès pour l'instant qu'à une limite inférieure de cette incertitude.

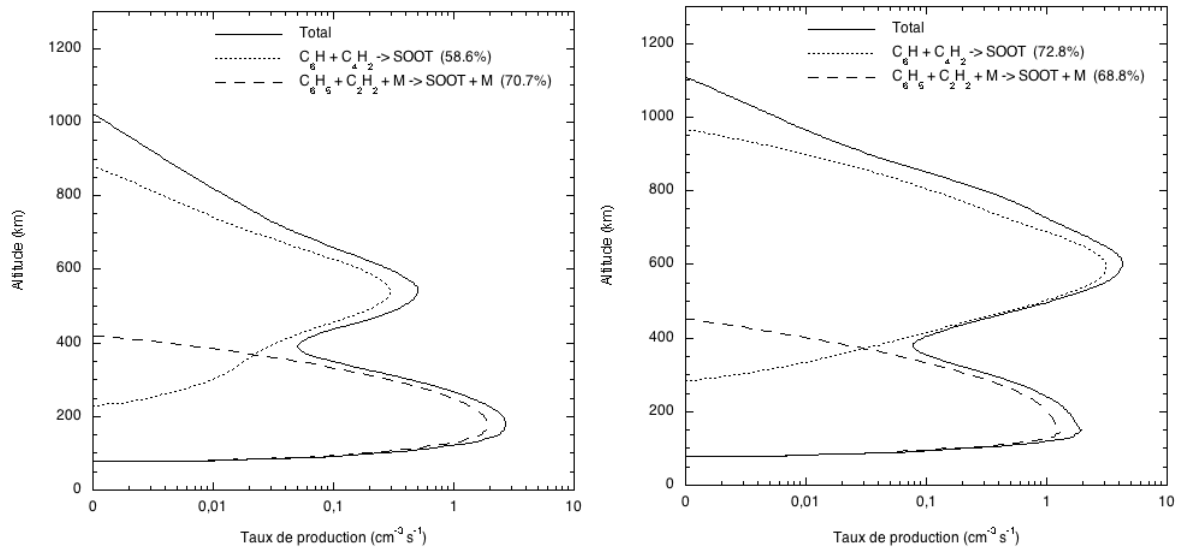
Numéro	Réaction de production						composition de l'aérosol
R1	C <sub>2</sub>	+	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	→	SOOT		C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>
R2	C <sub>2</sub> H	+	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	→	SOOT		C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>
R3	C <sub>2</sub> H	+	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub>	→	SOOT		C <sub>10</sub> H <sub>3</sub>
R4	C <sub>4</sub> H	+	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	→	SOOT		C <sub>10</sub> H <sub>3</sub>
R5	C <sub>4</sub> H	+	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub>	→	SOOT		C <sub>12</sub> H <sub>3</sub>
R6	C <sub>6</sub> H	+	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	→	SOOT		C <sub>10</sub> H <sub>3</sub>
R7	C <sub>6</sub> H	+	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	→	SOOT		C <sub>12</sub> H <sub>3</sub>
R8	C <sub>6</sub> H	+	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub>	→	SOOT		C <sub>14</sub> H <sub>3</sub>
R9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	→	SOOT	+	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>
R10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	→	SOOT	+	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>
R11	CN	+	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	→	SOOT	+	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N
R12	CN	+	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	→	SOOT		C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N
R13	CN	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CN	→	SOOT		C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
R14	CN	+	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	→	SOOT		C <sub>3</sub> N <sub>3</sub>
R15	CN	+	C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	→	SOOT		C <sub>5</sub> N <sub>3</sub>
R16	HCN	+	H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> CN	→	SOOT	+	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
R17	H <sub>2</sub> CN	+	HCN	→	SOOT		C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
R18	C <sub>3</sub> N	+	C <sub>2</sub> H	→	SOOT	+	C <sub>5</sub> N
R19	HC <sub>3</sub> N	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	→	SOOT	+	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N
R20	HC <sub>3</sub> N	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	→	SOOT		C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N
R21	HC <sub>3</sub> N	+	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	→	SOOT		C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N
R22	O <sub>3</sub> (P)	+	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	→	SOOT	+	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R23	O <sub>3</sub> (P)	+	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	→	SOOT	+	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
R24	CH <sub>2</sub> OH	+	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	→	SOOT		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O
R25	CH <sub>3</sub> CO	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	→	SOOT	+	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O
R26	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (+M)	→	SOOT	+	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>
R27	HCN	+	CH <sub>3</sub> (+M)	→	SOOT	+	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N
R28	HCN	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (+M)	→	SOOT	+	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N
R29	HCN	+	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (+M)	→	SOOT	+	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N

**Table 6.1** – Liste des réactions produisant des "SOOT" dans le modèle photochimique de Titan [45]. Pour chaque réaction, la composition de l'aérosol fictif équivalent à C<sub>α</sub>H<sub>β</sub>O<sub>γ</sub>N<sub>δ</sub> est donnée.

La figure 6.1 représente les profils du composé fictif SOOT issu du modèle photochimique dans le cas d'une basse homopause. On remarque que vers 600 km, il y a près de 2 ordres de grandeur d'incertitude sur l'abondance de ce composé. Comme ce composé n'est pas détruit, on peut donc s'attendre à avoir une incertitude au moins identique pour le taux de production des SOOT. Dans la basse atmosphère, l'incertitude diminue car de nombreux composés du schéma réactionnel condensent et ne participent pas à la production de SOOT.

### 6.2.3 Conclusion

La modélisation photochimique des précurseurs d'aérosols semble difficile (voire impossible) tant que l'on n'a pas identifié leur composition et les processus chimiques responsables de leur production. L'hypothèse que je fais ici c'est que cette modélisation, sur le principe, doit être possible à condition de créer un composé (ou un ensemble de composés) fictif(s) qui représente le stade terminal du schéma réactionnel. Ce composé fictif est un composé puits dans lequel s'accumule les éléments C, H, O et N qui participeront ensuite à la production des précurseurs



**Figure 6.2** – Taux de production des aérosols dans l'atmosphère de Titan. Résultat du modèle photochimique [45] pour un coefficient de diffusion turbulente avec haute homopause (figure de gauche) et basse homopause (figure de droite). Les taux de production relatifs des deux réactions qui contribuent le plus à chacun des pics de production sont aussi représentés.

d'aérosols. Pour que cette hypothèse soit valide, il ne faut pas que ce composé fictif puisse être recyclé en composés plus légers susceptibles de condenser dans la basse atmosphère car ils ne participent plus alors à la production des aérosols. Il est probable, mais une étude complémentaire est nécessaire, que le pic à haute altitude que nous avons obtenu soit correct car l'hypothèse est sûrement valide dans cette région. Ce n'est probablement pas le cas dans la basse atmosphère où de nombreux composés sont susceptibles de condenser avant de participer à la production des précurseurs d'aérosols.

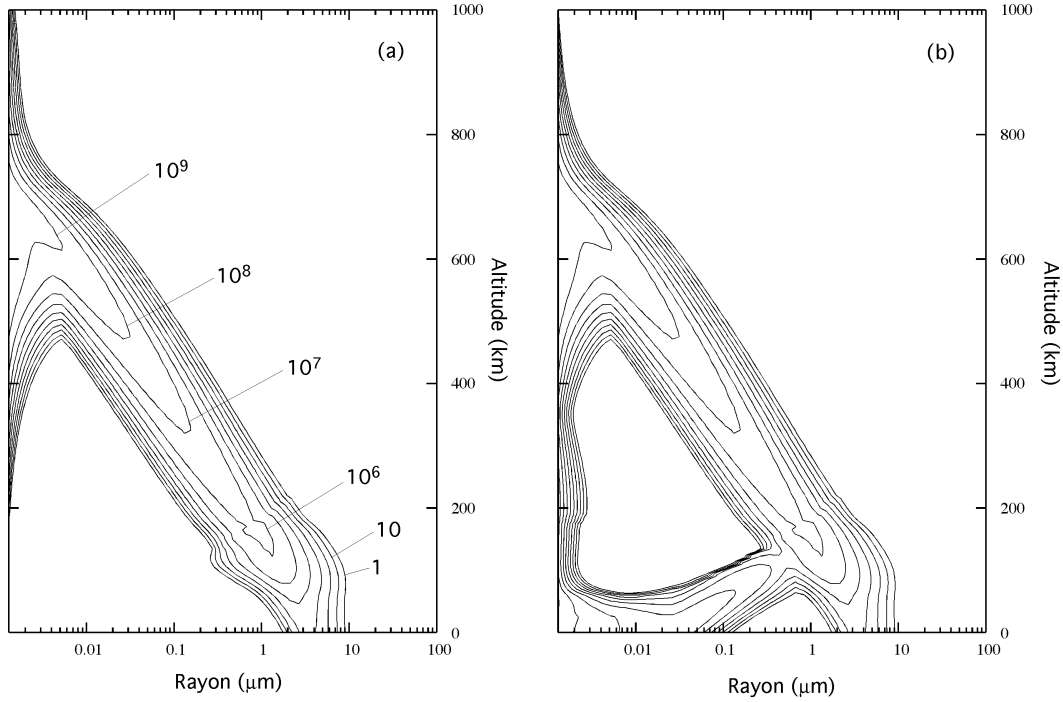
Enfin, les modèles photochimiques doivent tenir compte des incertitudes sur les constantes de réaction (voir chapitre 2). Il faut donc en tenir compte pour modéliser la production des précurseurs d'aérosols. Etant donné que l'incertitude sur les composés est d'autant plus importante que le composé est lourd (dans un schéma réactionnel complet), je pense que c'est là que se situe la vraie limitation de la modélisation photochimique des aérosols. Obtenir un taux de production avec une incertitude de plusieurs ordres de grandeurs n'apporte pas grand chose à la compréhension des aérosols de Titan.

### 6.3 Microphysique des aérosols dans l'atmosphère de Titan

Une fois produits, les précurseurs d'aérosols de l'atmosphère de Titan vont être soumis à différents processus physiques dont les principaux sont la sédimentation, la coalescence et la coagulation. Ces processus permettent aux aérosols de tomber vers le sol et croître en taille. Nous avons créé un modèle simplifié de microphysique des aérosols de Titan (voir encadré 16). Ce modèle ne tient pas compte de la diffusion turbulente<sup>1</sup>, ni des charges des particules. Il permet de déterminer au premier ordre la distribution de ces particules dans l'atmosphère.

Le point de départ du modèle est le taux de production des précurseurs (voir figure 6.2). La

<sup>1</sup>Compte tenu de l'incertitude sur le coefficient de diffusion turbulente dans l'atmosphère de Titan, il est important de faire une étude de sensibilité de ce paramètre, si on l'ajoute dans le modèle de microphysique, pour déterminer si le résultat reste pertinent.



**Figure 6.3** – Distributions des aérosols obtenues par le modèle de microphysique des particules [27]. (a) La fonction de production est  $S_1(z)$ . (b) La fonction de production est  $S_2(z)$ . Les courbes correspondent à des isocontours de concentration exprimée en particules  $\text{m}^{-3}$ . Le temps d'intégration est de  $5 \times 10^8$  s.

taille des précurseurs est typiquement dans ce genre d'étude de l'ordre de quelques nanomètres (nous avons choisi 1.3 nm) et la masse volumique proche de  $1 \text{ g.cm}^{-3}$ . Le taux de production  $S(z)$  est déterminé à partir de la figure 6.2 afin d'obtenir un taux de production massique de  $1.8 \times 10^{-14} \text{ g.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  (entre le modèle photochimique et le modèle microphysique, la nature des particules n'est pas la même). Nous faisons l'hypothèse, pour simplifier, que le taux de production est une gaussienne centrée sur le pic de production. On obtient ainsi, pour tenir compte des deux pics de production, l'expression approchée de  $S_2(z)$  ( $z$  en km) suivante :

$$S_2(z) = 8.62 \cdot 10^4 \times \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{z - 600}{67}\right)^2\right) + 3.90 \cdot 10^4 \times \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{z - 170}{52}\right)^2\right) \quad (6.1)$$

Cette équation correspond au modèle de basse homopause. Le pic de basse altitude ne pointe pas tout à fait à la même altitude que celle obtenue par le modèle photochimique car cette courbe n'est pas gaussienne. Nous avons aussi étudié le cas, peut-être plus réaliste, où il n'y a qu'un seul pic de production à haute altitude. Dans ce cas, le taux de production est donné par la relation :

$$S_1(z) = 8.62 \cdot 10^4 \times \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{z - 600}{67}\right)^2\right) \quad (6.2)$$

et le taux de production massique n'est plus que de  $1.3 \times 10^{-14} \text{ g.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . La figure 6.3 présente le résultat de notre modèle de microphysique des particules dans ces deux cas. Le second pic de production ajoute un surplus de petites particules (de tailles inférieures à 0.1 micron) par rapport à la distribution obtenue avec un seul pic de production.

Encadré n°16 - Référence n°[27]

### Properties and distribution of the aerosols in the atmosphere of Titan

M. Dobrijevic, L. Goutoulli, D. Toubanc, J.P. Parisot and J. Brillet

*Observatoire de Bordeaux, Floirac*

ESA SP-338, 329-332. 1992.

**Abstract.** A time-dependent model describing the distribution of size and density of the aerosols in the atmosphere of Titan has been developed (Ref. 1 and 2). The distribution of size (0.1 to 10  $\mu\text{m}$ ) is computed including classical microphysical processes in clouds : sedimentation, diffusion, coagulation and coalescence. The Titan's time required to reach equilibrium is of the order of  $10^8$  s. At lower altitudes, condensation of hydrocarbons leads to a rapid increase of the aerosol size. In particular, as the structure of aerosols is stratified, a simple treatment with the theory of Mie is unworkable. More accurate treatment is presented where diffusion of light by stratified particles of hydrocarbons is computed. Comparison is given for spherical aerosol with two layers : a core of tholin and a mantle of  $\text{C}_2\text{H}_6$ . The calculation shows that the more important effect is due to the presence of the mantle creating a considerable reflection at the interface between the two layers.

### Couplage avec le modèle photochimique

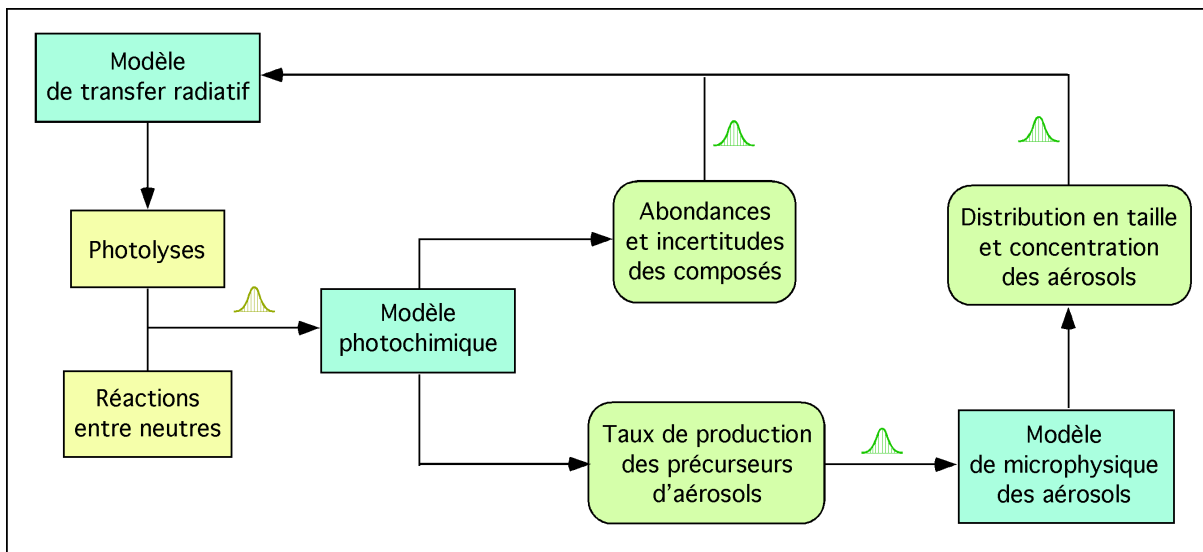
Les résultats présentés ici ne tiennent pas compte de l'incertitude du taux de production des précurseurs obtenu par le modèle photochimique. Nous n'avons pas fait non plus d'étude de sensibilité sur la taille et la masse volumique des précurseurs mais cela ne semble pas indispensable compte tenu de l'incertitude sur le taux de production. Il serait intéressant dans l'avenir de faire cette étude d'incertitude.

Un autre point important à noter, c'est que ces particules de tailles comprises entre 10  $\mu\text{m}$  et  $10^{-3}$   $\mu\text{m}$  pour des concentrations comprises entre 1 particule à  $10^9$  particules par  $\text{m}^3$  jouent un rôle non négligeable dans le bilan radiatif UV et visible. Un modèle de transfert radiatif doit donc tenir compte de ces particules qui vont atténuer le rayonnement solaire incident par absorption et diffusion de Mie (voir aussi le chapitre 1). L'incertitude sur la distribution des aérosols (provoquée par celle de la chimie) va donc engendrer une incertitude supplémentaire sur les coefficients de photodissociation. Il s'ensuit un couplage entre le modèle de transfert radiatif, le modèle photochimique et le modèle microphysique qu'il serait intéressant de modéliser (voir figure 6.4).

## 6.4 Impact des aérosols atmosphériques sur les observations radar

L'un des thèmes de recherche principaux de l'équipe planétologie, outre la modélisation et l'observation des atmosphères planétaires, est l'étude des surfaces planétaires par télédétection radar (P. Paillou est le principal intéressé). Une partie des travaux actuels concerne l'étude de la surface de Titan dans le cadre de la mission *Cassini-Huygens*. Cette thématique a débuté par l'étude de l'impact des aérosols de l'atmosphère de Titan sur la télédétection radar.

L'interprétation des données du radar et les performances des sondages passent par la connaissance préalable des permittivités des matériaux susceptibles de se trouver à la surface et dans l'atmosphère de Titan. Nous avons focalisé notre étude sur les aérosols. Ce travail fut l'objet de



**Figure 6.4** – Représentation schématique de la modélisation des aérosols dans l’atmosphère de Titan. Il y a un couplage entre les trois modèles : transfert radiatif, photochimie et microphysique. A cause des incertitudes sur les entrées, chaque modèle engendre une distribution de résultats qui peut être assimilée une incertitude.

la thèse de S. Rodriguez [67]. L’objectif était de vérifier que les particules, ainsi que les gouttes d’hydrocarbures, n’allaient pas atténuer les émissions de l’altimètre radar de la sonde Huygens lors de sa traversée de l’atmosphère. Cette atténuation aurait pu être à l’origine d’une mauvaise estimation de la hauteur de la sonde au dessus du sol qui aurait alors déployé son parachute au mauvais moment. Les résultats de notre étude montraient que les aérosols ne devaient pas atténuer de manière significative les émissions radar, quel que soit le scénario de distribution d’aérosols utilisé. En revanche des brumes d’hydrocarbures auraient pu poser des problèmes. Nous savons maintenant que tel ne fut pas le cas et la sonde *Huygens* a pu se poser parfaitement sur le sol de Titan.

Au delà de l’aspect conjoncturel concernant la mission *Huygens*, cette étude nous a permis d’étudier l’interaction d’une onde radar avec les aérosols. Nous avons pour cela collaborer avec le LISA<sup>2</sup> (voir encadré 17) pour obtenir des échantillons de tholins, analogues des aérosols de Titan, que nous avons analysé en laboratoire afin de déterminer leurs constantes diélectriques. Ces mesures sont maintenant utilisées pour l’interprétation des observations par télédétection radar de la surface de Titan. Plus de détails peuvent être trouvés dans [67] et [66].

## 6.5 Observation radar de la surface de Titan

Dans la continuité des travaux engagés par S. Rodriguez, nous nous sommes intéressés à l’utilisation des altimètres pour sonder la sub-surface d’une planète (et notamment celle de Titan). Ce travail était le sujet de la thèse de Marc Crapeau [21]. Les altimètres sont principalement dédiés à l’observation des surfaces planétaires. Cependant, dans le cas d’une couche surfacique de faible permittivité, le signal de l’altimètre peut pénétrer la surface et renvoyer des échos sub-surfacique. Ces informations peuvent nous permettre d’obtenir des informations sur la nature de cette sub-surface. Le signal de l’altimètre peut aussi rencontrer une seconde interface réfléchissante (la première étant la surface). Dans ce cas, l’écho final sera le résultat de trois contributions : deux composantes interfaciques et une composante volumique.

<sup>2</sup>Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques. Universités Paris 7 et 12, CNRS UMR 7583.

Encadré n°17 - Référence n°[66]

**Impact of aerosols present in Titan's atmosphere on the CASSINI radar experiment**S. Rodriguez<sup>a</sup>, Ph. Paillou<sup>a</sup>, M. Dobrijevic<sup>a</sup>, G. Ruffié<sup>b</sup>, P. Coll<sup>c</sup>, J.-M. Bernard<sup>c</sup>, P. Encrenaz<sup>d</sup><sup>a</sup>*OASU-L3AB UMR 5804, BP 89, 33270 Floirac, France*<sup>b</sup>*ENSCP-B-PIOM, Université Bordeaux I, 33400 Talence, France*<sup>c</sup>*LISA, UMR 7583, Université Paris 12, 94010 Créteil, France*<sup>d</sup>*LERMA, UMR 8540, Observatoire de Paris, 75014 Paris, France*Icarus, **164**, 213-227, 2003

**Abstract.** Simulations of Titan's atmospheric transmission and surface reflectivity have been developed in order to estimate how Titan's atmosphere and surface properties could affect performances of the Cassini radar experiment. In this paper we present a selection of models for Titan's haze, vertical rain distribution, and surface composition implemented in our simulations. We collected dielectric constant values for the Cassini radar wavelength ( $\sim 2.2$  cm) for materials of interest for Titan : liquid methane, liquid mixture of methane-ethane, water ice, and light hydrocarbon ices. Due to the lack of permittivity values for Titan's haze particles in the microwave range, we performed dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) measurements around 2.2 cm on tholins synthesized in laboratory. We obtained a real part of  $\epsilon_r$  in the range of 2-2.5 and a loss tangent between  $10^{-3}$  and  $5 \times 10^{-2}$ . By combining aerosol distribution models (with hypothetical condensation at low altitudes) to surface models, we find the following results : (1) Aerosol-only atmospheres should cause no loss and are essentially transparent for Cassini radar, as expected by former analysis. (2) However, if clouds are present, some atmospheric models generate significant attenuation that can reach -50 dB, well below the sensitivity threshold of the receiver. In such cases, a 13.78 GHz radar would not be able to measure echoes coming from the surface. We thus warn about possible risks of misinterpretation if a "wet atmosphere" is not taken into account. (3) Rough surface scattering leads to a typical response of  $\sim 17$  dB. These results will have important implications on future Cassini radar data analysis.

Nous avons développé un modèle à 2 couches pour simuler un tel scénario. Une surface réfléctive est couverte par une couche de matériau de faible permittivité permettant au signal radar de pénétrer. La couche n'est pas homogène, elle contient des diffuseurs responsables d'une diffusion volumique. Le modèle permet d'étudier la forme du signal reçu par l'altimètre en fonction des caractéristiques de la subsurface. Nous avons montré [20] (voir encadré 18) qu'il était possible grâce à un altimètre d'obtenir des informations sur la nature de la sub-surface en termes de composition, profondeur et présence de diffuseurs. Ce modèle montre qu'il peut être possible, grâce à un altimètre (ayant une meilleure résolution que celui à bord de la sonde *Cassini*), d'étudier par exemple la présence des aérosols dans la couche glacée qui recouvre la surface de Titan.

## 6.6 Conclusion

L'étude des aérosols de Titan est intéressante à plus d'un titre. L'équipe planétologie du LAB, s'intéresse à ces particules via deux aspects : la modélisation et l'interprétation de données obtenues par télédétection radar.

Nous avons vu que la modélisation de la production des précurseurs d'aérosols à partir du modèle photochimique était surtout limitée actuellement par l'importante incertitude de la chimie

Encadré n°18 - Référence n°[20]

### A two-layer model for continental radar altimetry : application to terrestrial and planetary cases

M. Crapeau<sup>a</sup>, P. Paillou<sup>a</sup>, M. Dobrijevic<sup>a</sup> and F. Rémy<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*OASU-L3AB UMR 5804, BP 89, 33270 Floirac, France*

<sup>b</sup>*LEGOS, OMP, UMR 5566, Toulouse, France*

Soumis. Planetary and Space Science. 2007

**Abstract.** Getting information about the subsurface is in theory possible using radar altimetry over continental surfaces. One can distinguish between two kinds of subsurface signals : (1) a volume scattering signal, coming from inclusions in the subsurface medium (e.g. rocks in sand) or from the medium itself if it is composed of scattering particles (e.g. snow), and (2) a subsurface signal, coming from a second interface under the surface. Several models can be used to compute the theoretical contribution of the volume scattering to the altimeter pulse shape (Ridley and Partington 1988, Davis and Moore 1993) whereas the response of another interface under the surface can be easily computed from the classical Brown (1977) model. However, if a complex subsurface produces both volume and surface contributions to the altimeter pulse shape (e.g. a surface covered by a layer of scattering medium), the modelling of the total subsurface signal is noticeably different than the simple sum of the volume and the surface signals. In the paper, a new two-layer model based on the Brown (1977) and the Davis and Moore (1991) models but adapted to complex subsurfaces, is presented and discussed. It is then studied considering both terrestrial and planetary application cases.

de Titan. Les modèles photochimiques qui ajoutent des processus hypothétiques de formation de ces précurseurs ne font qu'ajouter des paramètres très incertains. Nous pensons qu'il n'est pas possible de déterminer actuellement, à partir d'un modèle photochimique, le taux de production de ces précurseurs avec moins de deux ordres de grandeur d'incertitude. A partir d'un modèle de microphysique de particules, il est possible, en principe, de calculer la distribution en taille et en concentration des aérosols de Titan. Cependant, si on prend comme entrée de ces modèles, les résultats d'un modèle photochimique, les résultats ne seront pas très pertinents à cause des incertitudes sur le taux de production. Finalement, nous avons montré qu'il y a un couplage entre le modèle de transfert radiatif, le modèle photochimique et le modèle de microphysique. L'étude de ce couplage n'a jamais été entreprise et on peut prévoir des incertitudes sur les résultats encore plus importantes que celles présentées dans ce chapitre.

A partir de tholins, analogues des aérosols, produits par le LISA, nous avons pu déterminer leurs constantes diélectriques. Nous avons aussi développé des modèles d'altimètre radar, que nous avons appliqué à l'instrument radar de la sonde *Huygens* et que nous développons actuellement pour un modèle de sub-surfacique à deux couches. Ce modèle montre le potentiel très intéressant des altimètres pour étudier la sub-surface des planètes (en plus de la cartographie surfacique). Nous avons montré notamment qu'un altimètre permettrait d'étudier la nature de la subsurface de Titan en donnant accès à la répartition des aérosols.



## Chapitre 7

# La modélisation d'un système atmosphérique : l'approche abstraite

### 7.1 Introduction

Nous nous intéressons à la complexification chimique dans les atmosphères planétaires et notamment dans les atmosphères des planètes géantes et de Titan où la photochimie des hydrocarbures est propice à la production d'une grande diversité de molécules organiques. Quelques molécules ont déjà été détectées dans ces atmosphères, mais nous aimerions compléter ces observations en prédisant, de façon exhaustive, leur composition. Plus précisément, ce qui nous intéresse c'est l'abondance et la diversité des molécules produites dans ces atmosphères. Ce dont nous avons besoin par conséquent, c'est de développer des modèles qui simulent l'évolution des composés en se focalisant sur les molécules les plus complexes<sup>1</sup>. Nous voulons, grâce à ces modèles, répondre ou apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

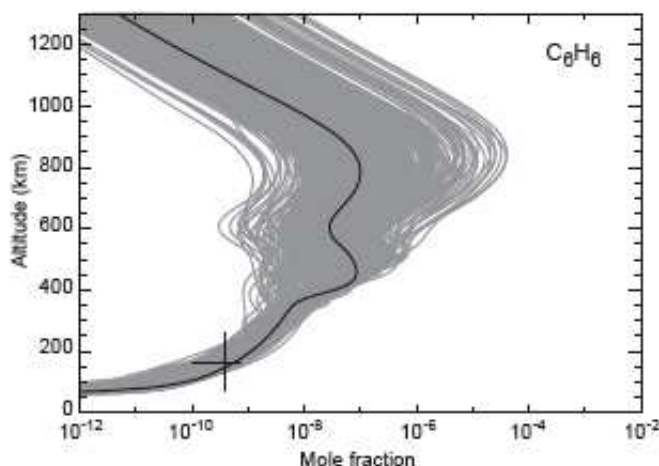
- Quel est le degré de complexité atteint par la chimie atmosphérique à partir des processus photochimiques ?
- Quelles sont les abondances relatives de ces molécules. Quels sont leurs taux de production (quantité de molécules produites par unité de temps) ?
- Dans quelles conditions la diversité est-elle maximale ?
- Quel est le devenir de ces molécules ? Sont-elles reconverties en molécules simples ou participent-elles à des processus physico-chimiques d'une autre nature (autre que photochimique) qui vont permettre de poursuivre la complexité moléculaire ?
- Comment les différents éléments C, H, O et N s'incorporent-ils dans les molécules produites ?

Nous allons voir dans le paragraphe 7.2 que l'approche classique ne permet de répondre que partiellement à ces questions. Nous présenterons dans le paragraphe 7.3 une nouvelle approche pour modéliser la chimie atmosphérique, basée sur des modèles dits abstraits (comme le sont les automates cellulaires<sup>2</sup>). Nous verrons que ces modèles apportent des éléments de réponse originaux aux questions que l'on vient de poser.

---

<sup>1</sup>Une autre approche consiste à simuler expérimentalement les processus photochimiques dans des conditions analogues aux atmosphères planétaires.

<sup>2</sup>Un automate cellulaire est une simulation qui utilise des états discrets ainsi qu'une discrétisation de l'espace et du temps.



**Figure 7.1** – Profils d’abondance de  $C_6H_6$  en fonction de l’altitude dans l’atmosphère de Titan. En noir : le profil nominal. En gris, les 499 profils obtenus par Monte-Carlo. Voir [45] pour les détails. On remarque l’incertitude importante du modèle photochimique.

## 7.2 Les limitations de l’approche classique

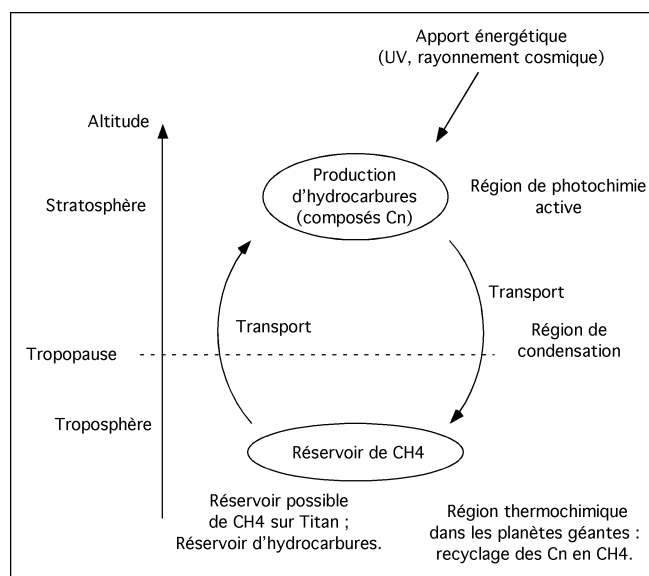
L’approche classique, comme nous l’avons vu précédemment (voir le chapitre 1), consiste à mettre en équation les différents processus physico-chimiques considérés comme importants pour décrire l’évolution de la concentration des différents composés atmosphériques. Il s’agit ensuite de résoudre un système d’équations différentielles non linéaires et couplées.

Pour pouvoir apporter des éléments de réponse aux questions posées en introduction de ce chapitre, il est indispensable dans cette approche de définir, avant la résolution du système des équations de continuité, le schéma réactionnel chimique. Cela signifie qu’il faut se donner un ensemble de composés (atomes et molécules neutres et ionisés) susceptibles de réagir entre eux ainsi que les processus photochimiques (c’est-à-dire les photodissociations et les réactions) entre tous ces composés. Les principaux problèmes que nous rencontrons alors concernent l’imprécision et l’incomplétude du schéma réactionnel. Ces différents aspects ont été décrits dans le chapitre 2 et aussi abordés dans les chapitres 4 et 5. Nous faisons ici un bilan.

**Imprécision des schémas réactionnels.** Si on fait l’hypothèse que le schéma réactionnel est bien connu, on peut quantifier (même si cela est fastidieux comme nous l’avons montré) les incertitudes sur les abondances théoriques (celles calculées par le modèle) à partir des données sur les incertitudes des constantes de réaction<sup>3</sup>. Les résultats des chapitres 2 et 4 montrent comment les incertitudes sur les constantes de réaction se propagent dans un modèle photochimique (dans la stratosphère et l’ionosphère). La principale conclusion est que les modèles photochimiques ont du mal à prédire efficacement l’abondance des hydrocarbures avec 4 (et plus) atomes de carbone. La figure 7.1 montre un exemple de l’ampleur de ces incertitudes.

**Incomplétude des schémas réactionnels.** L’hypothèse que le schéma réactionnel est bien connu est cependant extrêmement exagérée dès que l’on s’intéresse à la chimie des composés les plus complexes (4 et plus atomes de carbone). Nous avons vu dans le chapitre 2 que la chimie des neutres était très incomplète. Dans l’ionosphère, les données manquent sur la formation des

<sup>3</sup>En faisant l’hypothèse supplémentaire que nous sommes en mesure de quantifier correctement les incertitudes sur les constantes de réaction. C’est en fait un travail délicat.



**Figure 7.2** – Représentation schématique des principaux processus physico-chimiques gouvernant l'évolution des composés organiques dans les atmosphères des planètes géantes et de Titan.

composés lourds par réactions ion-neutre [7]. Enfin, des travaux récents suggèrent que la chimie des ions négatifs serait efficace dans l'ionosphère, alors qu'elle n'est pas encore prise en compte dans les modèles [85].

Pour certaines réactions manquantes, nous pouvons faire des extrapolations et estimer les produits et les constantes de réaction. Cependant, cette méthode, si elle est utilisée avec rigueur, introduit dans le schéma réactionnel des incertitudes telles que les résultats sur les abondances ne seront plus pertinents (les incertitudes sur les abondances seront tellement importantes que les résultats seront inexploitable). Comme il n'existe pas de modèle simple pour prédire l'ensemble de toutes les réactions possibles parmi une liste donnée de composés<sup>4</sup> et calculer leur vitesse de réaction dans les conditions appropriées aux atmosphères planétaires étudiées, nous en sommes réduit à utiliser des schémas réactionnels incomplets et donc assurément faux dès que l'on s'intéresse aux composés les plus lourds. Finalement, comme le nombre de composés croît de manière exponentielle avec le nombre d'éléments, et que le nombre de réactions croît aussi de manière exponentielle avec le nombre d'éléments (voir figure 2.2), il semble illusoire de penser qu'il sera possible dans un avenir proche d'obtenir un schéma représentatif dès lors que l'on s'intéressera aux composés les plus lourds. Nous sommes loin aussi de pouvoir réduire les incertitudes sur les résultats des modèles photochimiques à des niveaux suffisamment faibles pour faire des prédictions acceptables<sup>5</sup>. Ce bilan sonne-t-il le glas de la modélisation des systèmes chimiques atmosphériques ? Nous allons voir dans le chapitre suivant que l'on peut développer des modèles permettant d'étudier ces systèmes très complexes. Nous verrons par ailleurs que ces modèles ont aussi leurs limitations.

<sup>4</sup>Il s'agit de prédire toutes les réactions possibles dans la liste des réactants possibles et prédire tous les produits de ces réactions.

<sup>5</sup>Ce bilan montre, s'il en était besoin, l'intérêt de la simulation expérimentale.

Encadré n°19 - Référence n°[35]

## A random graphs model for the study of chemical complexity in planetary atmospheres

M. Dobrijevic<sup>a</sup> and I. Dutour<sup>b</sup><sup>a</sup>*Laboratoire d'Astrophysique, d'Astrodynamique et d'Aéronomie de Bordeaux (LAB), UMR 5804, France*<sup>b</sup>*Laboratoire Bordelais de Recherche en Informatique (LaBRI), UMR 5800, France*Planetary and Space Sciences, **42**, 124-125, 2006

**Abstract.** We suggest that the study of the general behavior of a chemical system in planetary atmospheres might be equivalent to the study of the evolution of connected components in a random graphs model. The main result of our model is that interacting elements in a system self-organize in such a way that the distribution in size of the created compounds follows a power-law relation. We show that hydrocarbons in giant planets and Titan atmospheres might follow the same type of distribution, suggesting that atmospheric photochemical systems might self-organize as random graphs do. This property could give a new and predictive method for investigations of chemical complexity in planetary atmospheres.

## 7.3 Les modèles abstraits

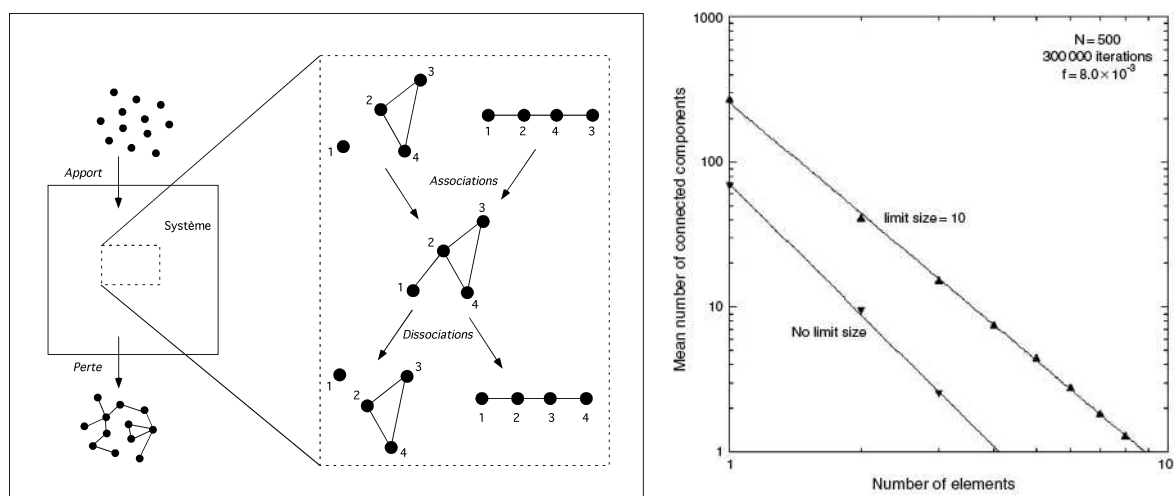
### 7.3.1 Introduction

Un **modèle abstrait** est une construction théorique, censée représenter un phénomène naturel (physique, chimique ou biologique par exemple), possédant un ensemble d'éléments (ou de variables) et un ensemble de relations entre ces éléments. Ces relations peuvent être de type logique ou quantitative. L'ensemble des éléments et de leurs relations forme ce qu'on appelle un **système**. Généralement, le modèle abstrait s'appuie sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices (qui peuvent paraître parfois exagérément simplificatrices) afin de simuler un phénomène naturel très complexe. L'objectif est ainsi d'étudier le comportement du système dans son ensemble en laissant de côté les détails sur les éléments et leurs interactions. La capacité de ce type de modèle à produire des résultats (souvent inattendus) en accord avec certaines observations (parfois inexplicables par des théories classiques<sup>6</sup>) font des modèles abstraits des outils importants dans les sciences théoriques.

Les modèles abstraits trouvent leur champ d'application dans tous les domaines où les autres approches théoriques sont limitées dans leur capacités à expliquer certaines observations. C'est le cas notamment lorsqu'il s'agit d'étudier des systèmes possédant un très grand nombre d'éléments qui sont tous en très forte interaction. Ainsi, les modèles abstraits ont eu parfois des retentissements très importants dans la communauté scientifique et permis des avancées conceptuelles. L'une des forces de ces modèles est de faire émerger des comportements communs à plusieurs disciplines et de découvrir des principes universels.

Les exemples sont nombreux. L'un des modèles abstraits le plus connu est peut-être le jeu de la vie de Conway. On peut citer aussi les réseaux de spins, utilisés de façon multidisciplinaire. J'invite le lecteur à lire les livres de P. Bak [2] et S. Kauffman [47] qui ont développé des modèles abstraits qui ont eu beaucoup de retentissement dans la communauté des physiciens (le modèle

<sup>6</sup>J'appelle "théories classiques" des théories qui, par exemple, basent la représentation des phénomènes naturels sur l'étude de systèmes d'équations différentielles.



**Figure 7.3** – Modèle de graphes aléatoires. À gauche : principe général, les éléments de base non différenciés s'associent pour former des composantes connexes (CCs) de plus en plus complexes. À droite : principal résultat, la distribution en taille des composantes connexes du modèle suit une loi de puissance dont la pente dépend de la valeur du paramètre  $f$ . Dans cet exemple, les CCs ayant plus de 10 éléments sont supprimés du système.

Bak-Tang-Wiesenfeld) et des biologistes (le modèle NK de Kauffman).

Nous allons voir dans le paragraphe suivant qu'un système atmosphérique a toutes les caractéristiques d'un système complexe et qu'un modèle abstrait peut s'avérer être un outil très intéressant pour l'étudier. Seules les principales caractéristiques de chaque modèle et leurs principaux résultats seront présentés (voir les deux publications présentées dans les encadrés 19 et 20 pour plus de détails).

### 7.3.2 Généralités sur les systèmes chimiques atmosphériques

Nous nous intéressons ici aux atmosphères des planètes géantes et de Titan dont la chimie est dominée par les hydrocarbures. Sur la figure 7.2 sont résumés de manière schématique les principaux processus qui dominent ces atmosphères. Le méthane est transporté depuis les couches les plus profondes vers la stratosphère où il est dissocié par le rayonnement solaire UV. Les radicaux ainsi produits réagissent entre eux pour former des hydrocarbures de plus en plus complexes qui sont transportés dans l'atmosphère. Des centaines de composés sont potentiellement présents dans l'atmosphère de Titan. Des processus de changement de phase, le transport vers le sol ou vers les zones thermochimiques vont jouer le rôle de processus de perte pour ces composés. Plus de détails sur ces processus sont donnés dans le chapitre 1. En résumé, un système atmosphérique est un système ouvert constitué d'un grand nombre de composés qui sont soumis à des réactions chimiques et des photodissociations, du transport et des processus de perte.

Nous allons voir deux types de modèles abstraits, donc très simplifiés, permettant d'étudier ces systèmes complexes. Ils diffèrent par les propriétés des éléments et des interactions entre ces éléments. Les **éléments du système** sont les différents composés, les éléments les plus simples étant les atomes C, H, O et N. En simplifiant, les relations qui contrôlent l'évolution de ces éléments sont : l'**association**, la **dissociation**, la **sélection** et l'**apport**.

### 7.3.3 Modèle de graphes aléatoires

#### Présentation rapide de la méthode

Les détails de ce modèle sont donnés dans [35] (voir encadré 19). Les éléments de base de ce système sont des éléments qui n'ont aucune propriété particulière autre que celle de pouvoir se lier à un autre élément du système. Ce système peut être vu comme un **graphe non orienté** (voir figure 7.3). Un graphe non orienté  $G$  est un couple  $(V, E)$  où  $V$  est l'ensemble des sommets et  $E$  l'ensemble des arêtes (pairs non ordonnés). Dans ce graphe, les relations entre les pairs sont symétriques de sorte qu'il n'y a pas de direction privilégiée. Un graphe non orienté à  $N$  sommets s'écrit de la manière suivante :

$$G = (V, E) \quad (7.1)$$

$$V = \{v_i, i \in [1, N]\} \quad (7.2)$$

$$E = \{(i, j), i \neq j \in [1, N]\} \quad (7.3)$$

Une **composante connexe** (CC) de ce graphe est un ensemble de sommets où chaque pair de sommets est joint par une chaîne (suite d'arêtes). L'évolution de ce système est régie par une procédure itérative. À chaque étape, deux éléments choisis aléatoirement peuvent voir leur lien être aléatoirement créé ou détruit. La probabilité d'association dépend de la valeur d'un paramètre  $f$  constant défini au départ. Une grande variété de composantes connexes sont ainsi créées et détruites au cours du processus itératif. Cette procédure définit un **graphe aléatoire**.

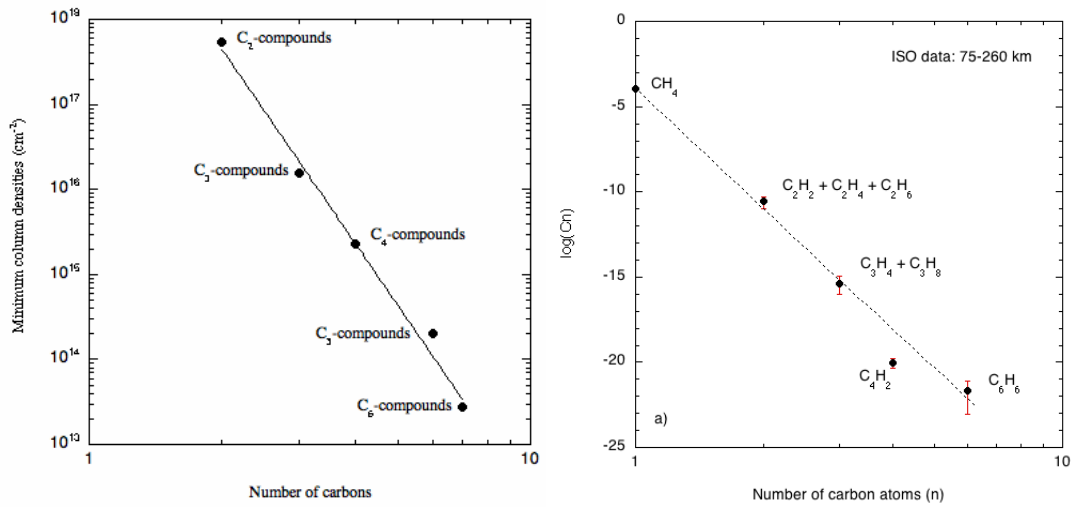
Nous faisons l'hypothèse que l'étude générale d'un système atmosphérique est équivalente à l'étude de l'évolution des composantes connexes dans un graphe aléatoire. On peut par exemple considérer que les éléments de base correspondent aux atomes de carbone et on ne s'intéresse pas aux autres atomes (H, N ou O). Dans ce type de modèle sans valence, deux CCs avec un même nombre d'éléments peuvent avoir des configurations différentes (en chaîne linéaire, en grappe...) mimant ainsi les différents isomères des hydrocarbures. Par ailleurs, pour simuler les processus de transport et de perte, nous avons inclus une sélection sur les CCs créées (sur le nombre de sommets ou le nombre d'arêtes) et un apport (les éléments de chaque CC sorti du système sont ré-injectés comme éléments libres dans le système). Ces règles définissent un **système ouvert**.

#### Résultats

Le principal résultat de ce modèle de graphes aléatoires est que dans un système ouvert (c'est aussi vrai dans un système fermé) la distribution en taille des CCs suit une loi de puissance (voir figure 7.3). La pente de la distribution dépend de la valeur du paramètre  $f$ . Nous avons apporté plusieurs modifications dans notre modèle dans le but de tester sa robustesse (voir [35]). Quelles que soient les règles concernant les liens entre les éléments que nous avons testées, il est toujours possible de trouver une distribution en loi de puissance.

La figure 7.4 montre que des données réelles semblent confirmer que dans un système chimique, la distribution en taille des hydrocarbures suit une loi de puissance. Des expériences de simulation de l'atmosphère de Titan [14] ont permis de mesurer la concentration des principaux hydrocarbures jusqu'aux  $C_6$ . La distribution suit une loi de puissance. Dans l'atmosphère de Titan, les données du satellite ISO [19] ont permis de mesurer l'abondance de plusieurs hydrocarbures<sup>7</sup>. Là encore, la distribution semble suivre une loi de puissance.

<sup>7</sup>Le nombre de données pour les planètes géantes est encore trop faible pour valider ou invalider le modèle.



**Figure 7.4** – A gauche : résultat d’une expérience de simulation de l’atmosphère de Titan [14]. A droite : distribution des hydrocarbures détectés par ISO [19].

### 7.3.4 Modèle évolutionnaire

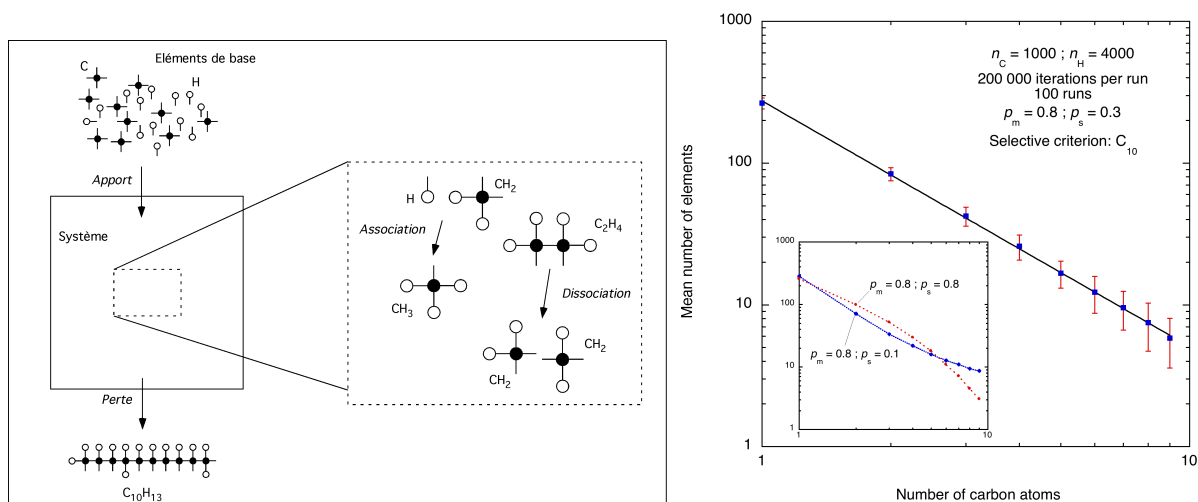
#### Présentation rapide de la méthode

Les détails de ce modèle sont donnés dans [37] (voir encadré 20). La principale différence de ce modèle avec le précédent réside dans les éléments de base. Il y a quatre éléments de base (notés H, O, N, C) qui se distinguent par leur nombre de valences (respectivement, 1, 2, 3 et 4) qui est le nombre de liens maximal que chaque élément peut avoir avec un autre élément de base. Un élément du système est un ensemble d’éléments de base noté :  $C_{\alpha}H_{\beta}O_{\gamma}N_{\delta}$ . Les isomères ne sont pas pris en compte dans ce modèle. Comme dans le modèle précédent, les éléments sont soumis à quatre règles : deux éléments peuvent s’associer (avec une probabilité  $p_m$ ), un élément peut être dissocié (avec une probabilité  $p_s$ ), un critère de sélection supprime certains éléments du système et des éléments de base sont apportés au système pour compenser les pertes (voir figure 7.5). A chaque itération, les éléments du système évoluent selon les quatre règles ci-dessus. Cette procédure définit un **modèle évolutionnaire**.

Ce modèle est moins général (moins abstrait) que le modèle précédent mais il permet d’étudier les différents types d’éléments de base et la manière dont ils s’associent pour former les éléments les plus complexes. Une particularité concernant les probabilités d’association et de dissociation différencie les deux modèles. Dans le modèle évolutionnaire, le mode opératoire fait que la probabilité que deux éléments s’associent (ou qu’un élément soit dissocié) évolue en fonction des itérations. En effet, le choix des éléments se fait par tirage aléatoire et par conséquent, plus les éléments sont abondants et plus ils ont de chance d’être tirés et donc de s’assembler (ou d’être dissociés). En revanche, les quantités  $p_m$  et  $p_s$  restent constantes.

#### Résultats

Nous avons étudié, entre autre, l’évolution d’un système comportant deux types d’éléments de base : les C et les H. Ce système simule l’évolution d’une chimie dominée par les hydrocarbures. L’hydrocarbure le plus abondant dans les atmosphères de Titan et des planètes géantes est le méthane. Notre modèle comporte donc quatre fois plus de H que de C. La figure 7.5 montre le principal résultat que nous avons obtenu. La distribution en taille des hydrocarbures suit une loi de puissance à condition que le rapport  $p_m/p_s$  ne s’écarte pas trop d’une valeur nominale.



**Figure 7.5** – Modèle évolutif. A gauche : principe général du modèle, les éléments de base ont des propriétés différentes selon le nombre de valence qui leur est associé. A droite : principal résultat, la distribution en taille des hydrocarbures suit une loi de puissance pour certaines valeurs des probabilités d'association et de dissociation.

L'introduction dans le système d'une quantité d'éléments de base de type O et N, en accord avec les abondances relatives observées dans ces atmosphères, ne modifie pas la distribution des hydrocarbures.

## 7.4 Conclusion

Les modèles photochimiques sont les outils classiques pour étudier les processus physico-chimiques responsables de l'évolution des composés (et notamment des hydrocarbures) dans les atmosphères des planètes géantes et de Titan. Ils sont censés expliquer l'origine de chaque composé observé, déterminer l'importance de chaque processus et prédire l'abondance de composés non détectés. Nous avons vu que l'incomplétude des schémas réactionnels des hydrocarbures et les importantes incertitudes associées aux constantes de réaction limitent très fortement l'utilisation de ces modèles.

Nous avons développé une nouvelle approche, basée sur des modèles abstraits qui permettent d'étudier le comportement global d'un système sans s'intéresser aux détails. Deux modèles abstraits ont été développés pour simuler l'évolution d'un système atmosphérique. Les modèles incorporent quatre types de processus (association, dissociation, sélection et apports) qui résument les processus physico-chimiques atmosphériques. Malgré les différences de conception portant sur les propriétés des éléments et leurs interactions, les deux modèles abstraits donnent des résultats identiques. Ils ont permis de mettre en évidence un comportement inattendu dans ces systèmes. La distribution en taille des éléments suit une loi de puissance.

Les données disponibles, c'est-à-dire les résultats des expériences de simulation d'atmosphère en laboratoire et les observations des principaux hydrocarbures dans l'atmosphère de Titan, semblent confirmer le comportement observé dans les modèles abstraits.

Compte tenu des résultats de nos modèles et des données disponibles, nous pouvons faire l'hypothèse suivante : **les hydrocarbures des atmosphères des planètes géantes et de Titan ont une distribution en taille qui suit une loi de puissance.** A partir de la figure 7.4, on pourrait se dire a posteriori, qu'on aurait pu faire cette hypothèse sans l'aide de ces



Encadré n°20 - Référence n°[37]

### The distribution of hydrocarbons in Titan's atmosphere : an evolutionary algorithm-based model

M. Dobrijevic<sup>a</sup> and I. Dutour<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *CNRS / Université Bordeaux 1, UMR 5804, L3AB / OASU, France*

<sup>b</sup> *CNRS / Université Bordeaux 1, UMR 5800, LaBRI, France*

Planetary and Space Sciences, **55**, 2128-2136. 2007

**Abstract.** We propose a new approach to study the chemical complexity of Titan's atmosphere. We have developed an evolutionary algorithm-based model that simulates the evolution of interacting elements with different valences. This abstract model mimics a C-H-O-N system that might get an insight into the general properties of the chemistry of Titan's atmosphere. Comparison with detailed models like photochemical models is discussed to evaluate limitations and benefits of each approach. Comparison with observations suggests that Titan's atmosphere might self-organize to produce hydrocarbons with distributions that follow a power-law relation. If confirmed, this property makes possible some prediction about the abundance of heavy hydrocarbons in the atmosphere of Titan.

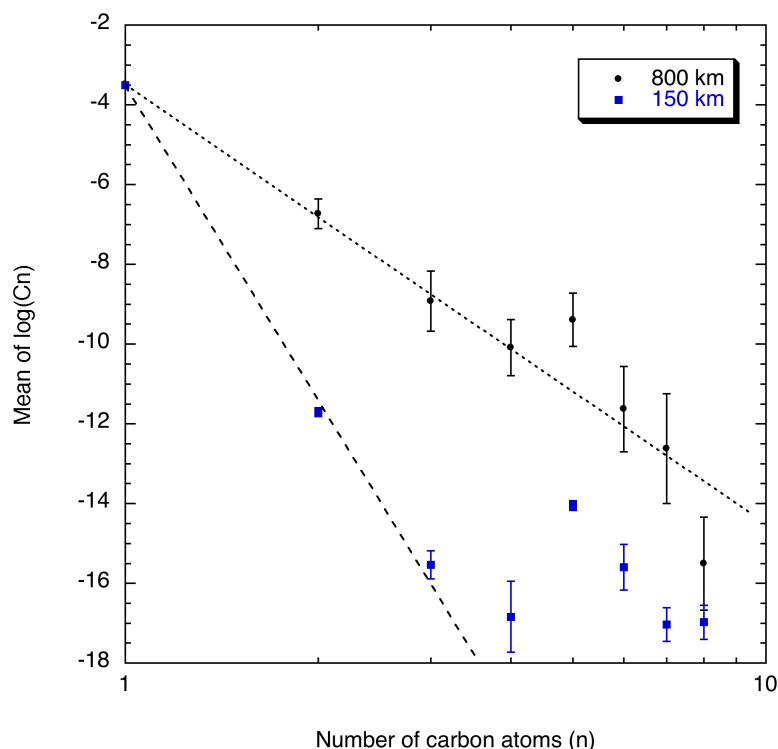
modèles. Le fait est qu'avec ces modèles, cette hypothèse a une base théorique avec laquelle on peut travailler. Cette hypothèse a plusieurs implications :

1. A partir de la distribution des premiers hydrocarbures, il est possible de prédire l'abondance des familles d'hydrocarbures de taille supérieure (les  $C_n$ ). A condition de pouvoir estimer l'abondance relative de chaque composé d'une famille, on peut prédire l'abondance des composés les plus lourds.
2. Le modèle montre que la loi de puissance apparaît pour certaines valeurs particulières des paramètres qui contrôlent la probabilité d'association et de dissociation des éléments. Si la loi de puissance dans les atmosphères se confirme, cela signifie qu'il y a une auto-organisation dans ces atmosphères, résultat du couplage de l'ensemble des processus physico-chimiques.
3. Si l'hypothèse était vérifiée à toutes les altitudes d'une atmosphère, on disposerait d'un outil pour valider les modèles photochimiques. Les résultats du modèle photochimique devrait donner une distribution en taille des hydrocarbures qui suit une loi de puissance. Nous pouvons voir sur la figure 7.6 que ce n'est pas le cas dans la basse atmosphère (contrairement aux données observationnelles).

La figure 7.4 montre un désaccord par rapport à la loi de puissance pour les composés en  $C_4$ . Il se trouve que les expériences de laboratoire et les modèles prédisent que  $C_4H_{10}$  devrait être le composé majoritaire et non  $C_4H_2$ . Il pourrait donc y avoir un composé en  $C_4$  dans l'atmosphère de Titan qui n'a pas encore été détecté. Ce composé pourrait être  $C_4H_{10}$  et on peut prédire son abondance (environ  $10^{-8}$ ).

Les données que nous possédons actuellement sont trop parcellaires pour confirmer notre hypothèse pour l'atmosphère de Titan. Il serait intéressant de vérifier qu'une distribution en loi de puissance est aussi vérifiée dans les atmosphères des planètes géantes. Il serait aussi intéressant de confirmer que cette distribution est valable (ou non) à toutes les altitudes.

Une des implications de l'hypothèse que nous avons faite est que le système atmosphérique de Titan est le siège d'une auto-organisation. Pour prouver qu'il y a bien auto-organisation, il



**Figure 7.6** – Distribution des hydrocarbures obtenue à partir d'un modèle photochimique 1D [45]. Les incertitudes sur les  $C_n$  proviennent des incertitudes sur les constantes de réaction. Le fait que la distribution des hydrocarbures ne suit pas une loi de puissance à 150 km est peut-être une confirmation de l'incomplétude du schéma réactionnel.

faudrait montrer comment le couplage entre les molécules, le transfert de rayonnement, les réactions chimiques, le transport, les changements de phase, les apports extérieurs, etc. participe au contrôle du rapport  $p_m/p_s$  que nous avons évoqué ci-dessus.

Comme on le voit sur les deux exemples présentés dans ce chapitre, les modèles abstraits permettent d'étudier un système dans sa globalité. Ils donnent des informations qu'il n'était pas possible, ou qu'il était difficile d'obtenir autrement. La présence d'une distribution en loi de puissance n'est effectivement pas évidente dans les modèles photochimiques (voir figure 7.6). Elle suppose en outre de faire un très grand nombre de calculs pour tenir compte des incertitudes sur les constantes de réaction (refaire ce type de calcul à 1D sans tenir compte des incertitudes ne voudrait rien dire!). Cependant, ce que les modèles abstraits gagnent en globalité et en simplicité d'utilisation, ils le perdent dans l'étude des détails. Les méthodes abstraites ne disent rien sur les molécules qui peuvent être effectivement présentes dans l'atmosphère, sur leur origine ou sur l'importance de tel ou tel processus. Ces détails sont réservés aux modèles photochimiques. Les méthodes classiques et abstraites sont donc complémentaires!

**Remarque.** Malgré leurs impacts dans la communauté scientifique, les modèles abstraits sont parfois décriés. Il est parfois difficile pour certains chercheurs d'accepter les simplifications extrêmes dont ces modèles font l'objet. Je tiens juste à préciser que ces modèles sont réfutables et prédictifs. Ils ont donc tout à fait leur place dans le domaine des sciences théoriques.

## Chapitre 8

# Modélisation de l'atmosphère et de la chimie prébiotique de la Terre primitive

### 8.1 Introduction

L'équipe planétologie du LAB a démarré, il y a un peu plus de 10 ans, un nouveau thème de recherche : la modélisation photochimique de l'atmosphère primitive de la Terre. Ces travaux s'appuyaient sur nos acquis en terme de modélisation photochimique et s'inscrivaient dans une dynamique française concernant l'exobiologie. A cette époque, les chercheurs français en exobiologie décidèrent de se structurer et un Groupe De Recherche (GDR) "Exobiologie" fut créé en 1999 par le CNRS, à l'initiative de l'INSU. Ce thème a commencé dans notre équipe avec le stage de DEA de Franck Selsis et s'est poursuivi avec son sujet de thèse [70]. Lors de la présentation de nos premiers résultats à ISSOL'96<sup>1</sup>, nous avons rencontré A. Commeyras (professeur de chimie à Montpellier) qui travaillait sur des processus chimiques pouvant avoir participé à la chimie prébiotique de la Terre primitive<sup>2</sup>. Le scénario sur lequel son équipe travaillait à l'époque était basé sur la présence de deux composés dans l'atmosphère primitive : le monoxyde d'azote (NO) et l'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub>). Nous avons démarré alors une collaboration concernant la modélisation de la production de NO et O<sub>2</sub> dans l'atmosphère abiotique primitive de la Terre. A la suite de ces premiers travaux, nous avons poursuivi notre collaboration avec de nouveaux projets de recherche (voir la partie 2), maintenant ainsi des contacts fréquents avec cette équipe de chimistes.

Nous présentons dans le paragraphe 8.2 les principaux objectifs et difficultés de la modélisation photochimique de l'atmosphère primitive de la Terre. Dans le paragraphe 8.3, nous présentons le résultat de nos premiers travaux en collaboration avec l'équipe de A. Commeyras. Nous envisageons de poursuivre ces travaux au travers de deux projets pluridisciplinaires : la modélisation de l'atmosphère de la Terre primitive et la modélisation de la synthèse peptidique dans des conditions prébiotiques. Ces deux projets sont présentés respectivement dans les paragraphes 8.4 et 8.5.

### 8.2 Modélisation de l'atmosphère primitive de la Terre

Il faut tout d'abord insister sur un point très important concernant la modélisation de l'atmosphère primitive de la Terre. L'objectif de ce type d'étude n'est pas de modéliser l'atmosphère telle qu'elle était. Il y a en effet beaucoup trop de paramètres importants que nous ne maîtrisons

---

<sup>1</sup>International Society for the Study of the Origin of Life.

<sup>2</sup>A. Commeyras est actuellement professeur émérite et continue son activité de recherche sur la chimie prébiotique.

pas. L'objectif est en fait de proposer des scénarii possibles d'atmosphère primitive pour étudier leurs potentialités dans l'émergence et le maintien d'une chimie prébiotique. C'est la même démarche que celle des expérimentateurs qui étudient en laboratoire des processus qui ont un intérêt pour la chimie prébiotique et qui ont pu potentiellement apparaître sur la Terre primitive. Il faut par ailleurs s'entendre sur le terme "atmosphère primitive". Ici, il s'agit de l'atmosphère qui pré-existait avant l'apparition de la vie, c'est-à-dire avant son importante modification par la biosphère terrestre.

### Les objectifs de la modélisation

Le principal objectif de la modélisation photochimique de l'atmosphère primitive de la Terre est de mieux comprendre dans quel environnement la chimie prébiotique de la Terre a pu se développer jusqu'à une biochimie. Le rôle de l'atmosphère a pu être multiple. A l'instar de Titan, l'atmosphère primitive de la Terre a pu être le siège d'une intense chimie organique qui a participé à la production de toutes les briques (ou d'une partie) des premières structures vivantes qui sont apparues sur Terre. A partir des contraintes apportées par les géophysiciens, nous pouvons tester plusieurs scénarii d'atmosphère et étudier leur rendement chimique en molécules organiques (et inorganiques). En plus de son potentiel en terme de moteur moléculaire, l'atmosphère a pu créer un environnement propice à l'émergence et au maintien d'une chimie prébiotique à la surface (ou dans la sub-surface et les océans). L'atmosphère jouant un rôle de bouclier éventuel contre certaines radiations, et plus certainement en maintenant un effet de serre permanent suffisant pour maintenir l'eau terrestre dans ses trois états : solide, liquide et vapeur.

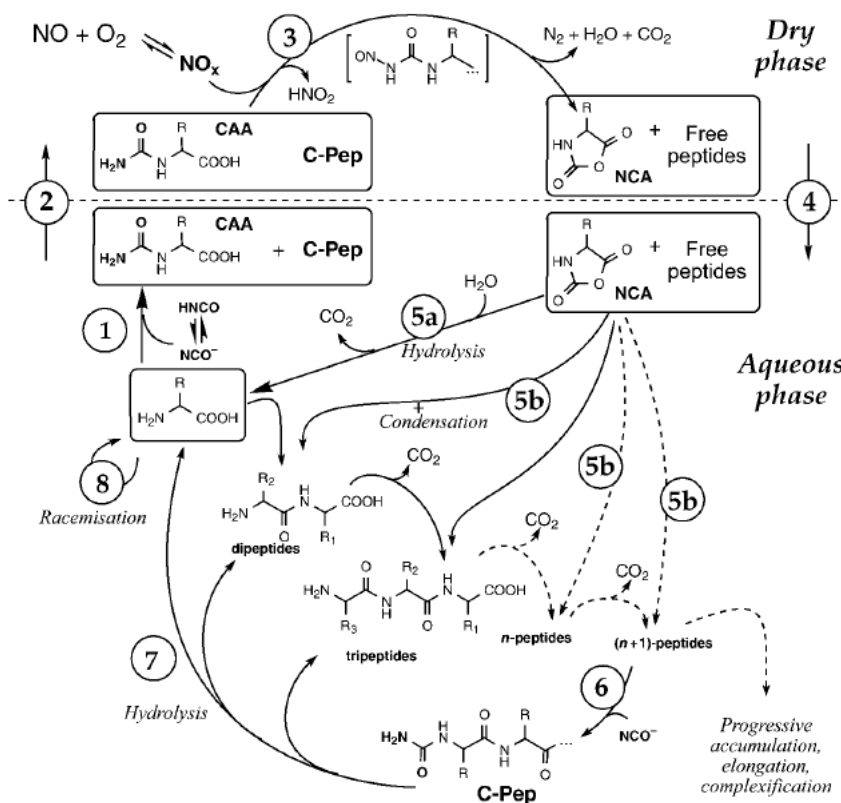
### Les difficultés de la modélisation

La modélisation de l'atmosphère primitive de la Terre repose sur les mêmes équations et les mêmes principes que ceux exposés dans le chapitre 1. Un certain nombre de difficultés apparaissent cependant par rapport à la modélisation des atmosphères planétaires actuelles. Nous allons présenter ici ces principales difficultés.

La modélisation photochimique repose sur l'utilisation d'un profil de pression et température qui, dans le cas des planètes du Système solaire, est déduit des observations. Nous n'avons pas assez de contraintes actuellement pour déterminer qu'elle était la température et la pression de cette atmosphère. L'idéal serait de développer un modèle couplant un modèle photochimique et un modèle de transfert radiatif afin de calculer la température atmosphérique en fonction de la composition de l'atmosphère.

L'élaboration d'un modèle photochimique nécessite de définir des conditions aux limites correctes. On peut citer plusieurs exemples de processus physico-chimiques qui fixent ces conditions limites : l'échappement atmosphérique, l'interaction chimique avec la surface, les apports volcaniques, les changements de phase, les apports météoritiques, etc. Cela concerne donc tous les processus d'apports et de pertes pour l'atmosphère. Dans l'étude des atmosphères planétaires, les conditions aux limites sont définies à partir de diverses observations et de considérations théoriques. Ces observations ne sont évidemment pas disponibles pour l'atmosphère primitive et les estimations théoriques reposent sur des paramètres non contraints par des observations. Il est donc indispensable quand on étudie l'atmosphère primitive de la Terre de faire des hypothèses sur les conditions limites.

Un paramètre essentiel des modèles photochimiques est le coefficient de diffusion turbulente. Ce coefficient est mal connu dans les atmosphères planétaires et il est difficilement contraint par les observations (voir chapitres 1 et 2). Il n'existe pas de formulation théorique permettant de prédire exactement son profil en altitude. Ce paramètre va donc être complètement libre dans la modélisation de l'atmosphère primitive. Il peut jouer un rôle important sur le rendement de la chimie organique.



**Figure 8.1** – La Pompe Primaire. Moteur moléculaire développé par l'équipe de A. Commeyras [16] menant à la production de séquences peptidiques dans un environnement abiotique.

L'efficacité de la photochimie et l'amplitude de la température atmosphérique dépendent du flux solaire. Les mesures des différents satellites permettent de connaître assez précisément le spectre solaire actuel depuis l'UV jusqu'à l'infrarouge. Ces données sont plus difficiles à déterminer pour le Soleil jeune. Il faut de plus tenir compte de son évolution sur le premier milliard d'années.

L'étude de l'atmosphère primitive de la Terre s'avère donc un domaine particulièrement intéressant pour l'étude de l'origine de la vie mais sa modélisation est clairement très difficile. Elle fait appel notamment à de nombreuses disciplines et nécessite de la part des chercheurs intéressés par cette thématique un travail pluridisciplinaire conséquent. On peut remarquer d'ailleurs qu'il existe peu de spécialistes dans le domaine ! Dans les paragraphes suivants, nous présentons nos premiers travaux et les projets que nous développons sur les problèmes liés à la modélisation de l'atmosphère et des processus prébiotiques de la Terre primitive.

## 8.3 Le rôle de NO et O<sub>2</sub> dans la synthèse de polypeptides prébiotiques

### 8.3.1 La Pompe Primaire

L'équipe d'A. Commeyras de Montpellier a travaillé pendant de nombreuses années sur des réactions originales qui lui a permis d'imaginer un moteur moléculaire (dénommé ensuite la "Pompe Primaire") potentiellement capable de produire des peptides homochiraux et de les faire

Encadré n°21 - Référence n°[16]

**Prebiotic Synthesis of Sequential Peptides on the Hadean Beach by a Molecular Engine Working with Nitrogen Oxides as Energy Sources.**

A. Commeyras<sup>a</sup>, H. Collet<sup>a</sup>, L. Boiteau<sup>a</sup>, J. Taillades<sup>a</sup>, O. Vandenabeele-Trambouze<sup>a</sup>, H. Cottet<sup>a</sup>, J.P. Biron<sup>a</sup>, R. Plasson<sup>a</sup>, L. Mion<sup>a</sup>, O. Lagrille<sup>a</sup>, H. Martin<sup>b</sup>, F. Selsis<sup>c</sup> and M. Dobrijevic<sup>c</sup>

<sup>a</sup> *Organisation Moléculaire : Evolution et Matériaux Fluorés (UMR5073—CNRS), Chemistry Department—CC017, University of Montpellier 2, F-34095 Montpellier Cedex 5, France*

<sup>b</sup> *Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal—CNRS—OPGC, 5 rue Kessler, F-63038 Clermont-Ferrand Cedex 1, France*

<sup>c</sup> *Laboratoire d'Astrodynamique, d'Astrophysique et d'Aéronomie de Bordeaux (L3AB, UMR5804—CNRS), 2 rue de l'Observatoire, BP89, F-33270 Floirac, France.*

Polymer International, **51**, 661-665. 2002

**Abstract.** Addressing the still open question of the prebiotic origin of sequential macromolecules (peptides, nucleic acids) on the primitive Earth, we describe a molecular engine (the primary pump), which works at ambient temperature and continuously generates, elongates and complexifies sequential peptides. This new scenario is based on a cyclic reaction sequence, whose keystone is the activation of amino acids into their N-carboxyanhydrides (NCA) through nitrosation by NO<sub>x</sub>. This process could have taken place on tidal beaches; it requires a buffered ocean, emerged land and a nitrosating atmosphere. With the help of geochemical studies and computer simulations of atmosphere photochemistry, we show that the primitive Earth during the Hadean may have satisfied all these requirements.

évoluer. Pour fonctionner ce moteur a besoin d'être alimenté par des molécules essentielles telles que des acides aminés, l'acide isocyanique, le monoxyde d'azote, l'oxygène moléculaire (traces) et d'alterner les conditions réactionnelles entre phase aqueuse (réactions homogènes pH 8) et phase sèche (réactions solides gaz)<sup>3</sup>. Le détail des processus de ce moteur moléculaire sont présentés sur la figure 8.1 et dans les publications [15], [16], [17] et [18] (voir encadrés 21 et 22).

Une collaboration tripartite a permis d'étudier ce moteur moléculaire dans le cadre de la chimie prébiotique de la Terre. La partie "étude chimique du moteur moléculaire" développée à l'Université de Montpellier 2 (équipe de A. Commeyras) avait pour objectif d'étudier le fonctionnement du moteur moléculaire et si possible d'analyser la structure des peptides produits, et leur évolution en fonction du temps. La partie "chimie atmosphérique de la Terre primitive" (M. Dobrijevic et F. Selsis de l'observatoire de Bordeaux) avait pour objectif d'étudier la formation dans l'atmosphère des molécules essentielles impliquées et in fine de valider ou non le moteur moléculaire proposé en tant qu'objet prébiotique. La partie "géologie de la Terre primitive" (H. Martin de l'Université de Clermont Ferrand) avait pour objectif de rechercher si la Terre primitive avait pu présenter les conditions géologiques nécessaires au fonctionnement du moteur moléculaire proposé, et donc aussi de tester sa validation en tant qu'objet prébiotique.

Nous allons rappeler brièvement dans le paragraphe suivant le détail et les résultats du modèle atmosphérique que nous avons développé dans ce cadre.

<sup>3</sup>Des travaux plus récents ont montré que cette alternance de phase sèche et humide n'est pas indispensable [25]. Ainsi, tous les processus chimiques peuvent avoir lieu dans l'eau et la contrainte atmosphérique n'existerait plus. Cependant, la présence de NO et O<sub>2</sub> dans l'atmosphère et l'alternance des phases sèches et humides aurait pu contribuer à (voire amplifier l'efficacité de) ce moteur moléculaire.

Encadré n°22 - Référence n°[18]

**Dynamic Co-evolution of Peptides and Chemical Energetics, a Gateway to the Emergence of Homochirality and Catalytic Activity of Peptides.**

A. Commeyras<sup>a</sup>, J. Taillades<sup>a</sup>, H. Collet<sup>a</sup>, L. Boiteau<sup>a</sup>, O. Vandenabeele-Trambouze<sup>a</sup>, R. Pascal<sup>a</sup>, A. Rousset<sup>a</sup>, L. Garrel<sup>a</sup>, J.C. Rossi<sup>a</sup>, J. P. Biron<sup>a</sup>, O. Lagrille<sup>a</sup>, R. Plasson<sup>a</sup>, E. Souaid<sup>a</sup>, G. Danger<sup>a</sup>, F. Selsis<sup>b</sup>, M. Dobrijevic<sup>c</sup> and H. Martin<sup>d</sup>.

<sup>a</sup>*Organisation Moléculaire : Evolution et Matériaux Fluorés (UMR5073-CNRS), Département de Chimie, CC017, Université de Montpellier 2, F-34095 Montpellier Cedex 5, France*

<sup>b</sup>*Centro de astrobiología – INTA (CSIC). Ctra de Ajalvir km 4 28850 Torrejón de Ardoz, Madrid, Spain*

<sup>c</sup>*Laboratoire d'Astrodynamique, d'Astrophysique et d'Aéronomie de Bordeaux (L3AB, UMR5804-CNRS), 2 rue de l'Observatoire, BP89, F-33270 Floirac, France*

<sup>d</sup>*Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal-CNRS-OPGC, 5 rue Kessler, F-63038 Clermont-Ferrand cedex 1, France.*

Origins of Life and Evolution of the Biosphere, **34**, Issue 1, 35-55, 2004

**Abstract.** We propose a scenario for the dynamic co-evolution of peptides and energy on the primitive Earth. From a multi component system consisting of hydrogen cyanide, several carbonyl compounds, ammonia, alkyl amine, carbonic anhydride, borate and isocyanic acid, we show that the reversibility of this system leads to several intermediate nitriles, that irreversibly evolve to  $\alpha$ -amino acids and N-carbamoyl amino acids via selective catalytic processes. On the primitive Earth these N-carbamoyl amino acids combined with energetic molecules (NO<sub>x</sub>) may have been the core of a molecular engine producing peptides permanently and assuring their recycling and evolution. We present this molecular engine, a production example, and its various selectivities. The perspectives for such a dynamic approach to the emergence of peptides are evoked in the conclusion.

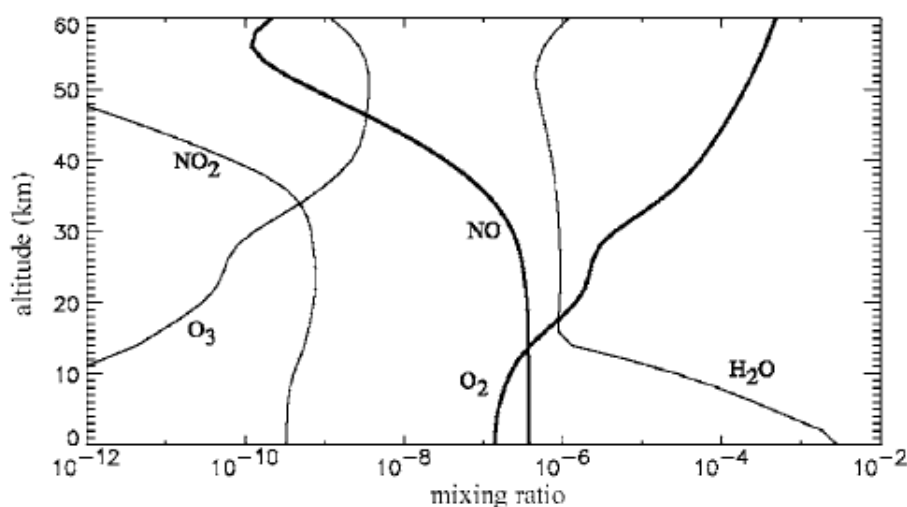
**8.3.2 Le modèle atmosphérique**

Les détails du modèle, les justifications des hypothèses et les références peuvent être trouvées dans les publications [16] et [18] (voir encadrés 21 et 22) ainsi que dans [71] et la thèse de F. Selsis [70]. L'étude est focalisée sur l'étude de la production de O<sub>2</sub> et NO dans l'atmosphère primitive de la Terre.

Nous avons supposé que la pression de N<sub>2</sub> avait peu évolué au cours du temps, soit 0.8 bar de N<sub>2</sub>. Par ailleurs, la pression de CO<sub>2</sub> pouvait avoir varié entre 0.2 bar (minimum requis pour qu'un effet de serre maintienne l'eau à l'état liquide) à quelques bars. Nous avons donc étudié deux configurations possibles d'atmosphère. L'atmosphère est composée soit de 0.8 bar de N<sub>2</sub> et 0.2 bar de CO<sub>2</sub>, soit de 0.8 bar de N<sub>2</sub> et 3.2 bar de CO<sub>2</sub>. Dans les deux cas, l'eau est présente à l'état liquide à la surface et la fraction molaire atmosphérique suit la pression de vapeur saturante.

La principale source de O<sub>2</sub> est la photodissociation de CO<sub>2</sub>. Par manque de données viables, nous avons supposé dans un premier temps qu'aucun processus ne consomme O<sub>2</sub>. Nous avons ensuite ajouté un terme de perte de O<sub>2</sub> égal au terme de perte actuel. La production de NO à partir de la photodissociation de N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> est négligeable, nous avons ajouté un terme de production à la surface provenant des éclairs dans les panaches volcaniques et les impacts météoritiques. L'estimation de ce terme de production est très délicate. La fraction molaire de NO dépend donc très fortement de ce paramètre introduit dans le modèle.

Cet exemple illustre, très succinctement, l'ampleur des difficultés à modéliser l'atmosphère primitive de la Terre. Malgré tout, à partir des données connues, il est possible de donner des



**Figure 8.2** – Exemple de résultat d'un modèle photochimique de l'atmosphère primitive de la Terre. Les fractions molaires de quelques composés sont représentées en fonction de l'altitude. L'atmosphère initiale est composée de 1 bar d'un mélange de 80% de  $N_2$  et 20% de  $CO_2$ .

contraintes plus ou moins fortes sur l'abondance de NO et  $O_2$  et déterminer si ces valeurs sont compatibles avec les besoins exprimés dans le modèle de la Pompe Primaire.

### 8.3.3 Les principaux résultats

Selon les configurations étudiées, la fraction molaire de  $O_2$  varie entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$  sans terme de perte. Elle est de l'ordre de  $10^{-6}$  avec un terme de perte actuel. La fraction molaire de NO due à la production par les éclairs dans les panaches volcaniques atteindrait  $10^{-6}$ . Suite à des impacts météoritiques, l'abondance de NO peut atteindre localement une valeur de  $10^{-3}$  pendant plusieurs mois. Si la surface de la Terre primitive était recouverte d'eau liquide, la perte de  $O_2$  et la production de NO devaient être plus faibles. Ainsi, le rapport  $O_2/NO$  pourrait être compris entre  $10^{-3}$  et  $10^3$ . La figure 8.2 montre un exemple de résultat du modèle photochimique.

Dans la limite des hypothèses effectuées, le modèle montre que les fractions molaires de NO et  $O_2$  pourraient avoir été de l'ordre de  $10^{-3}$  dans l'atmosphère primitive de la Terre. Ces abondances sont compatibles avec le rôle que voudrait leur faire jouer le modèle de Pompe Primaire imaginé par l'équipe de A. Commeyras. Pour que ce moteur moléculaire fonctionne, il faut que le rapport  $O_2/NO$  soit inférieur à 1 (voir par exemple [15] et [17]).

## 8.4 Modélisation de la synthèse peptidique dans des conditions prébiotiques

### 8.4.1 Introduction

L'une des caractéristiques fondamentales de la Pompe Primaire est d'être un moteur moléculaire capable, potentiellement, de créer des peptides de plus en plus complexes à chaque étape du processus. Le système est tellement complexe que l'on ne sait pas comment analyser les produits du moteur. Il y a en effet tellement de peptides produits au cours du temps, que le système devient impossible à analyser dans le détail.



Je pense qu'il est probable que dans cette Pompe Primaire (ou dans tout autre système chimique équivalent) pourrait émerger des structures complexes qui formeraient le "maillon manquant" dans l'étude de l'émergence de la vie. Mon idée repose sur les 3 hypothèses suivantes.

1. **Le moteur moléculaire produit une très grande diversité de peptides.** Cette hypothèse repose sur les premiers résultats expérimentaux et sur des résultats d'un modèle que nous venons de publier concernant la photochimie atmosphérique [35] et [37] (voir chapitre 7). Ce modèle montre que dans un système constitué d'éléments en interaction qui peuvent être créés et détruits à tout instant, la distribution en taille des éléments suit une loi de puissance, et le système permet la production d'une grande diversité de composés.
2. **La vie peut apparaître dans un système chimique s'il est ouvert et s'il présente des réactions auto-catalytiques.** Cette hypothèse repose sur les travaux de S. Kauffman [47] : " [...] life is a natural property of complex chemical systems, [...] when the number of different kinds of molecules in a chemical soup passes a certain threshold, a self-sustaining network of reactions, an autocatalytic metabolism, will suddenly appear." Après 30 années de modélisation dans ce domaine, S. Kauffman est persuadé que l'on devrait pouvoir valider cette hypothèse expérimentalement.
3. **Des peptides produits par le moteur moléculaire peuvent devenir auto-catalytiques.** C'est l'hypothèse la plus simple que l'on peut étudier. L'apparition d'un processus auto-catalytique étant alors le résultat direct de la production de nouveaux peptides dans le système ayant des propriétés de catalyse ou d'auto-catalyse. On peut aussi faire d'autres hypothèses ; par exemple, il est nécessaire d'ajouter au système un élément qui interagit avec des peptides et permet au système d'acquérir la propriété d'auto-catalyse.

Ainsi, si l'hypothèse 1 est vraie, le nombre et la diversité des peptides créés par la Pompe Primaire devraient être tels que le palier nécessaire à l'apparition de processus auto-catalytiques pourrait être atteint (hypothèse 2). Cette propriété nouvelle pourrait être liée à l'apparition de peptides auto-catalytiques (ou permettant l'émergence d'un tel processus ; hypothèse 3). Nous souhaitons donc faire un modèle sur la base de la Pompe Primaire afin d'étudier les processus de complexification et de sélection de la synthèse peptidique dans des conditions prébiotiques en présence de processus auto-catalytiques.

#### 8.4.2 La complexité du système

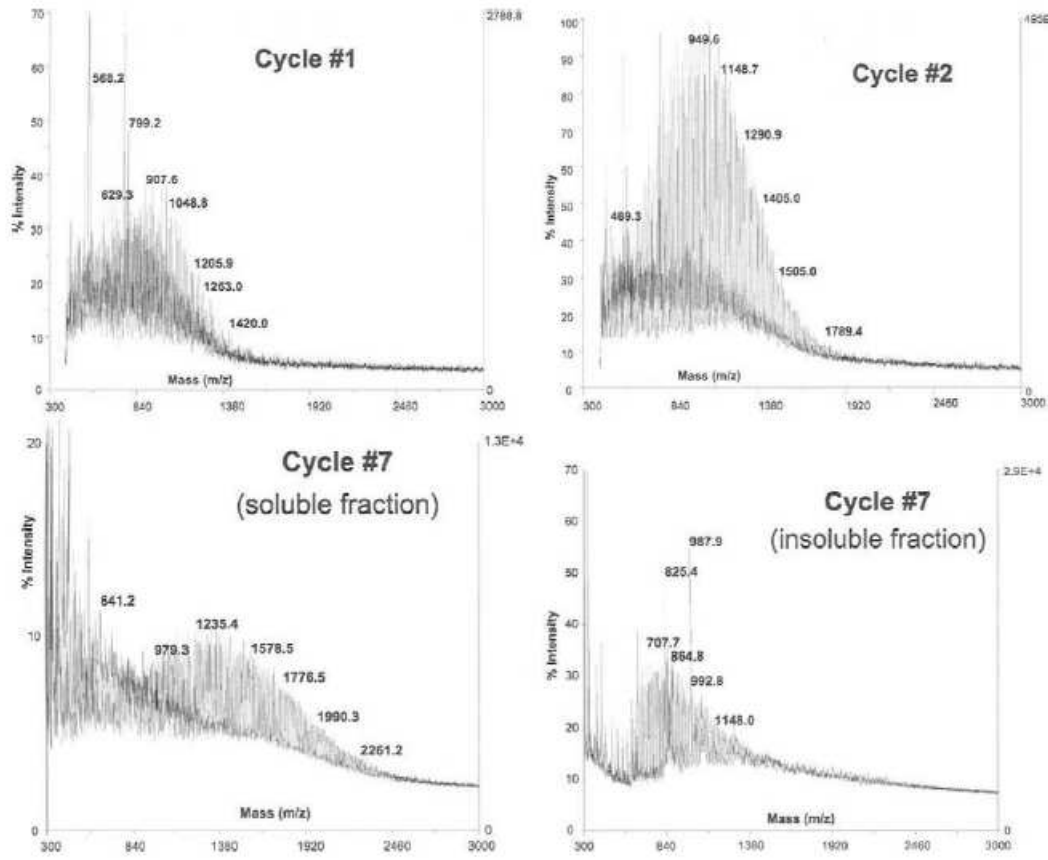
La combinatoire du système de la Pompe Primaire est ahurissante. Un peptide est une suite ordonnée d'acides aminés. Le nombre  $N_p$  de combinaisons possibles de peptides de taille  $p$ , à partir de  $n$  types d'acides aminés, est donné par :

$$N_p = n^p \quad (8.1)$$

Par exemple, avec  $n = 20$  types d'acides aminés, le nombre de peptides de taille 9 est égal à  $N_9 = 20^9 = 512 \times 10^9$ . Le nombre  $N_{\leq p}$  de peptides de taille inférieure ou égale à  $p$  est égal à :

$$N_{\leq p} = \sum_{k=1}^p n^k = \frac{n(n^p - 1)}{n - 1} \quad (8.2)$$

Par exemple, pour  $n = 20$  et  $p = 9$ , on a  $N_{\leq 9} \approx 539 \times 10^9$ .



**Figure 8.3** – Spectres de masse des peptides obtenus après 7 cycles du moteur moléculaire pour un système constitué de quatre acides aminés (V, E, G, A) [18]. La longueur des peptides augmente à chaque cycle. Une partie insoluble apparaît dans le système et joue un rôle sélectif : seuls les peptides solubles évoluent dans le système. La partie insoluble, hydrolysée, est recyclée dans le système.

Supposons maintenant que nous souhaitons étudier ce système. On suppose que tous les peptides de taille inférieure ou égale à  $p$  sont dans le système et qu'il y a 1 exemplaire de chaque peptide. Le nombre d'acides aminés  $N_{AA}$  dans ce système est égal à :

$$N_{AA} = \sum_{k=1}^p k \times n^k = \frac{n^{p+1}(p(n-1)-1) + n}{(n-1)^2} \quad (8.3)$$

Par exemple, pour  $n = 20$  et  $p = 9$ , on a  $N_{AA}(\leq 9) \approx 4.82 \times 10^{12}$ . Ainsi, pour créer tous les peptides de taille inférieure ou égal à 9 parmi 20 types d'acides aminés, il est nécessaire d'avoir minimum  $4.82 \times 10^{12}$  acides aminés dans le système.

### Le point de vue de la modélisation

On souhaite écrire un modèle qui simule l'évolution d'un système limité aux peptides de taille inférieure ou égal à 9 parmi 20 types d'acides aminés. Supposons que parmi tous ces peptides, il n'y en ait que quelques uns qui aient des propriétés très intéressantes (comme la capacité d'être catalytiques ou auto-catalytiques). Il faut donc être capable, dans le modèle, de produire tous les peptides afin d'obtenir ces quelques peptides particuliers.

Si l'on souhaite étudier l'évolution de ce système de manière déterministe (en résolvant le système des équations de continuité), il faut connaître les constantes de réaction de tous les éléments du système entre eux, soit  $539 \times 10^9$  constantes de réactions! Nous sommes loin de connaître toutes ces constantes de réaction. A cela, il faut ajouter l'hydrolyse des peptides qui peut éventuellement être plus ou moins efficace selon la nature du peptide. On peut bien évidemment faire des hypothèses sur les constantes de réaction en supposant que la plupart sont égales mais quand bien même cette approximation serait justifiée, il n'est pas possible actuellement d'écrire un modèle qui suivrait l'évolution de la concentration des  $539 \times 10^9$  peptides!

On retrouve ici une problématique identique à celle présentée dans les chapitres 1 et 2 sur la modélisation des processus chimiques dans une atmosphère planétaire. La particularité ici est le nombre "astronomique" d'éléments dans le système. A cela s'ajoute bien évidemment, la méconnaissance des constantes de réaction et des incertitudes sur ces constantes.

La conclusion est qu'il n'est pas possible de faire un modèle déterministe d'un tel système. Toute modélisation ne peut donc reposer que des modèles statistiques tels que les modèles abstraits.

### Le point de vue de l'expérimentation

Peut-on envisager d'étudier expérimentalement ce système? Si on imagine faire une expérience où la Pompe Primaire évolue de manière autonome dans le temps<sup>4</sup>, il faudrait être capable de détecter et mesurer l'abondance de l'ensemble des peptides produits. Face à une telle diversité de cibles, l'expérimentateur est désarmé. Le seul recours possible serait d'analyser les produits par "familles" (par exemple tous les peptides de taille donnée) ou par "propriétés" (les peptides solubles, insolubles, etc.). L'analyse de ce système est donc un facteur très limitant. On voit donc ici tout l'intérêt de pouvoir écrire un modèle pour étudier ce système. Ce qui serait intéressant, ce serait de trouver, par la modélisation, des comportements généraux qui pourraient être utilisés ensuite pour orienter l'analyse des expériences.

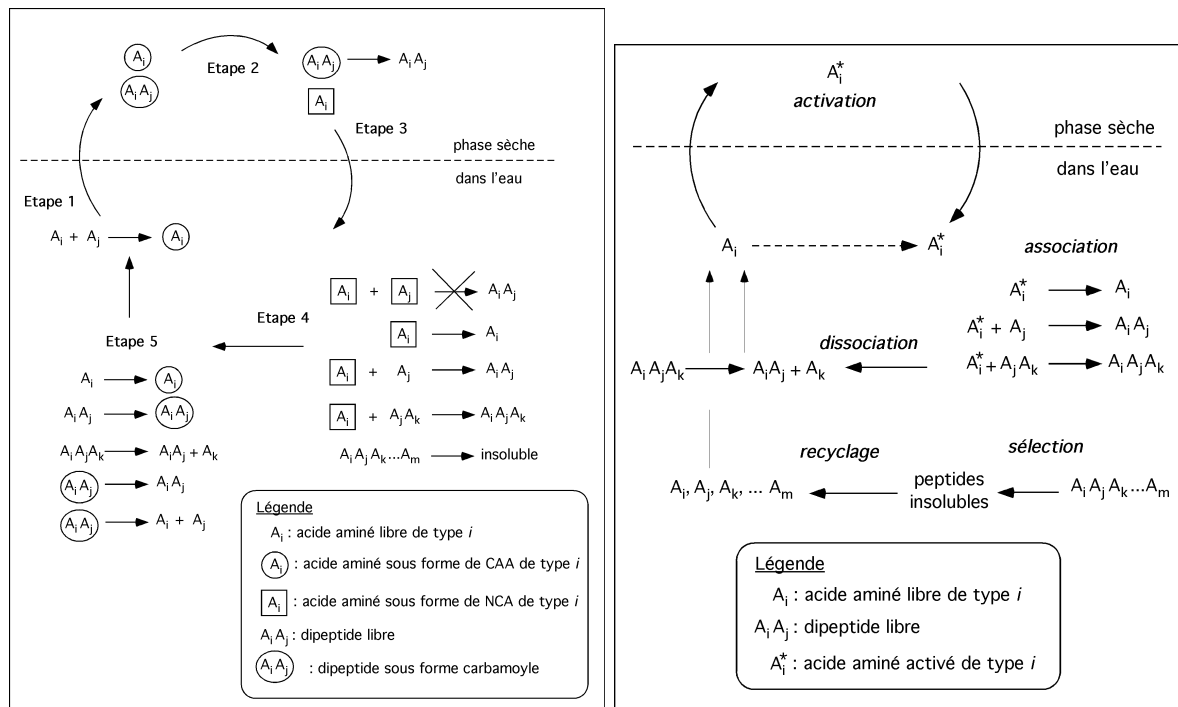
#### 8.4.3 Un modèle abstrait

Nous allons décrire ici le principe général du modèle abstrait que nous sommes en train de développer. L'intérêt de la modélisation abstraite est présenté dans le chapitre 7. Il s'agit d'étudier le système dans sa globalité en négligeant le détail des processus. Les résultats sont généraux (et universels pour tous les systèmes comparables) et concerne le système dans sa globalité. Ce travail s'effectue en collaboration avec G. Danger (Post-doc USA) et l'équipe de R. Pascal (Université Montpellier 2).

**Le principe général du modèle.** La figure 8.4 (gauche) présente de manière très simplifiée la Pompe Primaire avec ses différentes étapes (voir la figure 8.1 et [16], [18] pour le détail). Les différentes étapes peuvent être résumées comme suit :

1. Des CAA (N-carbamoyl- $\alpha$ -amino-acid) et des C-pep (N-carbamoyl-peptides) passent de la phase aqueuse à la phase sèche.
2. Les CAA sont transformés en NCA (N-carboxyanhydrides) et les C-pep sont transformés en peptides libres.
3. Les NCA et les peptides passent dans la phase aqueuse.
4. Les NCA donnent des acides aminés libres. Les NCA réagissent avec les acides aminés libres pour former des dipeptides. Les NCA réagissent avec les peptides libres pour former

<sup>4</sup>Il s'agirait de créer un système ouvert avec apport d'acides aminés et d'énergie.



**Figure 8.4** – A gauche : schéma simplifié de la Pompe Primaire. A droite : le modèle de Pompe Primaire servant de base au modèle abstrait que nous développons. Il est à noter qu'une nouvelle voie d'activation a été trouvée en phase liquide qui ne nécessite plus obligatoirement la phase sèche (thèse de G. Danger).

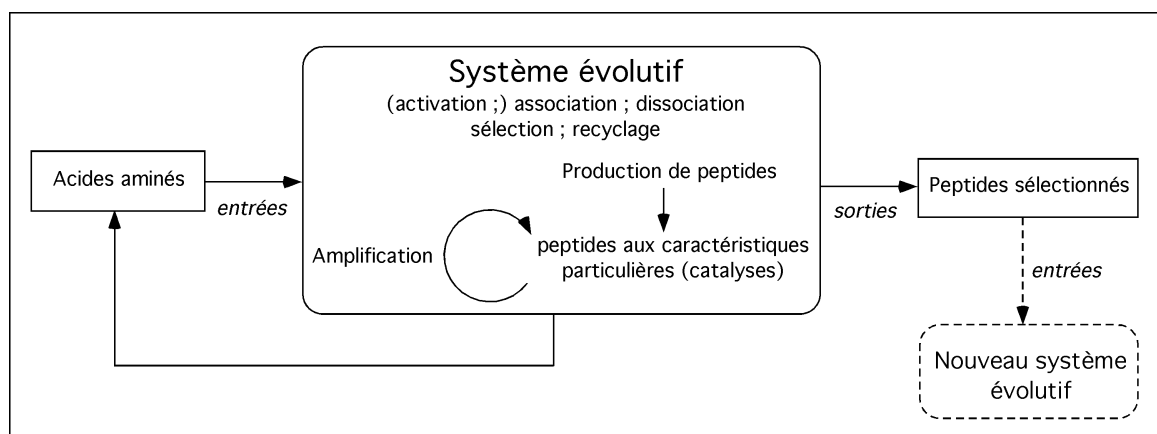
des peptides plus longs. Certains peptides sont insolubles et précipitent dans la solution. Il faut noter que la synthèse peptidique est chimio-sélective<sup>5</sup>.

5. Les peptides et les acides aminés se carbamoylent. Les peptides libres et les C-pep s'hydrolysent en peptides plus courts ou en acides aminés.

La figure 8.4 (droite) présente le principe de base du modèle abstrait que nous développons pour simuler l'évolution de ce moteur moléculaire. Dans ce modèle, on ne retient que 2 formes d'acides aminés, les acides aminés dit activés (sous forme de NCA et qui peuvent donc réagir pour former des peptides) et des acides aminés non activés (sous forme libre ou carbamoylé). On ne s'intéresse qu'aux peptides libres. Les principaux processus qui gouvernent le système sont donc les suivants :

1. **Activation.** Des acides aminés sous forme de CAA passent de la phase aqueuse à la phase sèche. Les C-pep qui se sont formés dans l'eau sont décarbamoylés en phase sèche avant de repasser dans l'eau. Ils n'apparaissent donc pas dans le modèle. Cette étape peut être simplifiée en supposant que l'activation est immédiate.
2. **Association et sélection.** Les acides aminés activés (sous forme de NCA) réagissent avec les acides aminés libres et peptides libres pour former des peptides libres (plus longs). Ils peuvent aussi être désactivés. Certains peptides précipitent à cause de leur hydrophobie.
3. **Dissociation.** Hydrolyse des peptides en peptides plus courts et acides aminés.
4. **Recyclage.** Les peptides insolubles sont hydrolysés et les acides aminés ainsi formés sont ré-injectés dans le système.

<sup>5</sup>La chimio-sélectivité est la préférence réactionnelle d'un réactif chimique avec un ou plusieurs groupes fonctionnels différents. Un réactif a une haute chimio-sélectivité si la réaction n'apparaît qu'avec un nombre limité de groupes fonctionnels différents.



**Figure 8.5** – Représentation schématique du modèle abstrait développé pour la simulation de la Pompe Primaire. Ce modèle est un système évolutif où les éléments (acides aminés et peptides) sont soumis à cinq règles : activation, association, dissociation, sélection et recyclage. Les acides aminés sont les entrées du système évolutif. Ce système produit des peptides dont certains ont des propriétés de catalyse qui favorise la production de certains peptides (ceux-là même ou d'autres). Le système sélectionne, en amplifiant leur production, des peptides particuliers qui peuvent servir d'entrée à un autre système évolutif (avec des processus identiques ou différents).

Le modèle en cours de développement est un modèle abstrait de type "modèle évolutionnaire". Il s'agit d'étudier un système complexe qui simule la Pompe Primaire (ou tout autre modèle chimique prébiotique de même type). Les éléments du système sont les acides aminés (activés) et les peptides formés au cours des itérations. Les processus qui régulent le système sont les processus suivants : activation, association, dissociation, sélection et recyclage. Chacun de ces processus s'accompagne d'un certain nombre de paramètres pour étudier leur importance relative. On retrouve ici les processus de base des modèles abstraits développés pour les atmosphères planétaires (à l'exception de l'activation). Ce modèle évolutionnaire repose donc sur le même principe que celui développé pour l'atmosphère de Titan [35] et [37].

L'utilité d'un modèle abstrait est, dans le cas présent, encore plus manifeste que pour l'étude des processus photochimiques dans une atmosphère planétaire. En effet, on ne s'intéresse pas seulement aux peptides à 2 ou 3 acides aminés, mais à tous les peptides possibles. Ainsi, la combinatoire explose dans le cadre de la Pompe Primaire. Dans les atmosphères, on a essentiellement quatre éléments (C, H, O et N) avec des valences allant de 1 à 4 selon les éléments. Dans le cas de la synthèse peptidique, les éléments de base sont les acides aminés. Il y a 20 types d'acides aminés dans le vivant et plus de 70 acides aminés dans la matière météoritique<sup>6</sup>. Bien que ces éléments n'aient que deux valences possibles, le nombre de combinaisons devient "astronomique" dès que le nombre d'acides aminés augmente (voir paragraphe ci-dessus).

L'objectif de notre modèle est de mieux comprendre comment la complexification s'opère dans le système et notamment comment les processus de sélection comme la chimio-sélectivité et l'hydrophobie participent à la production de peptides particuliers. Il est question aussi d'étudier comment le système évolue en présence de peptides catalytiques et/ou auto-catalytiques qui pourraient être produits. Ce modèle permettrait aussi de faciliter l'interprétation (et éventuellement l'élaboration) de futures expériences en essayant de trouver des principes généraux

<sup>6</sup>Cette matière a peut-être participé activement à la chimie prébiotique sur la Terre primitive, la sélection des 20 acides aminés du vivant actuel s'effectuant au cours de l'évolution chimique ou biochimique.

concernant la sélectivité et en proposant d'étudier les résultats non dans le détail mais de manière générale. Par exemple, si les résultats du modèle montrent que l'apparition dans le système d'un peptide auto-catalytique s'accompagne d'un comportement général bien identifié, les expérimentateurs auraient alors à leur disposition un critère pour déterminer si un peptide auto-catalytique est affectivement apparu dans le système. Les expérimentateurs pourraient alors aller à la quête de ce peptide ! Ce critère pourrait être, par exemple, un changement caractéristique dans la distribution des peptides.

## 8.5 L'atmosphère primordiale de la Terre et des exo-Terres

L'objectif général de ce projet, dont F. Selsis (CRAL, Lyon) est le principal coordinateur, est l'étude des atmosphères primordiales de la Terre et des exo-Terres dans le contexte de l'apparition de la vie. C'est un projet de recherche pluridisciplinaire incluant l'astrophysique, la géologie et la chimie. Ce projet s'inscrit dans un projet européen plus ambitieux (en cours d'évaluation) : E<sub>3</sub>ARTHS ("Exoplanets and Early Earth Atmospheric Research : Theories and Simulations).

### 8.5.1 Le contexte

Pour des raisons historiques, on distinguait jusqu'à présent deux phases dans l'évolution primordiale de notre planète : l'Hadéen, durant lequel un intense bombardement météoritique maintient des conditions inhabitables et empêche une évolution vers la complexité chimique, et l'Archéen, qui débute vers 3.9 Ga après les derniers impacts stérilisateurs. Les conditions y sont plus clémentes, autorisant une chimie prébiotique pouvant donner naissance aux premiers organismes.

De nombreux travaux récents remettent fortement en question ce modèle. Le bombardement de la Terre n'a vraisemblablement pas décliné continuellement depuis le début de l'accrétion de la Terre à 4.56 Ga jusqu'à 3.9 Ga. Les modèles à  $N$  corps simulant l'accrétion des planètes telluriques du Système solaire suggèrent une formation rapide (quelques dizaines de millions d'années) avec une disparition de la population d'impacteurs sur une durée typique d'une centaine de millions d'années. Le taux d'impacts sur la Terre primitive a donc dû être faible entre 4.4 Ga et 3.9 Ga (potentiellement plus faible que le taux actuel), avec une augmentation brusque vers 3.9-3.8 Ga, suivi par une diminution rapide jusqu'au taux actuel, selon la tendance indiquée par la cratérisation lunaire. Les études géochimiques montrent que la Terre ne semble pas avoir connu d'épisode d'océan magmatique global après 4.53 Ga [3]. Ceci implique que les impacts les plus violents, ayant pu injecter à la Terre une énergie capable de vaporiser toute l'eau superficielle et de maintenir des températures de surface  $> 2000$  K sur des durées longues, ont cessé après environ 30 millions d'années. Cette contrainte confirme la chronologie du bombardement obtenue indépendamment par simulation numérique de l'accrétion. Enfin, des zircons datant de 4.4 - 4.3 Ga témoignent de l'existence d'une croûte continentale et de la présence d'océan liquide [86]. Ce qui suppose à nouveau des conditions très précoces potentiellement compatibles avec l'apparition de la vie.

Entre 4.4 Ga (fin de la période de formation de la Terre et des impacts stérilisateurs) et 3.85 Ga (plus anciennes traces isotopiques plausibles de vie) les conditions sur la Terre se sont considérablement modifiées. La nature des émissions gazeuses a évolué : plus on se rapproche des conditions précoces et plus les émissions sont riches en  $H_2$ ,  $CH_4$  et  $NH_3$ , en raison de l'oxydation du fer par l'eau (serpentinisation) et de la libération d'hydrogène qui en résulte. D'autre part, le Soleil a fortement évolué durant cette période. Sa luminosité globale a augmenté alors que son rayonnement X et extrême UV (XUV) a diminué de plusieurs ordres de grandeur. A 4.4 Ga, la Terre recevait 3000 fois plus de photons dans cette gamme d'énergie ( $< 100$  nm). Ce rayonnement

photodissociant et ionisant a pu initier une chimie atmosphérique très particulière, dont on ne connaît pas d'exemple dans le Système solaire actuel, notamment en dissociant la molécule  $N_2$  et permettant la fixation d'azote dans des molécules organiques complexes. Ce rayonnement XUV a aussi eu pour effet de chauffer les couches les plus externes de l'atmosphère et d'appauvrir efficacement l'atmosphère primitive en hydrogène. Les conditions réductrices précoces n'ont peut-être été maintenues que pendant une durée limitée en raison de cette érosion atmosphérique importante. L'atmosphère très primitive a donc eu des propriétés uniques qui ont peut-être joué un rôle clef dans les origines du vivant.

### Exo-planétologie comparée

La Terre est la seule planète habitable connue actuellement. La comparaison des évolutions divergentes de Vénus, de la Terre et de Mars a donné naissance à la planétologie comparée, et a permis de mieux comprendre ce qui donne à la Terre son caractère unique (importance de sa masse, de sa distance orbitale, de sa teneur en eau par exemple). Toutefois, les scénarios proposés pour l'histoire primordiale de notre planète ne sont quasiment pas contraints lorsqu'on remonte au passé le plus lointain, qui a vu l'émergence du vivant. Les roches sédimentaires les plus anciennes datent de 3.9 Ga et contiennent déjà ce qui est interprété comme la signature isotopique de la vie. Des époques plus anciennes ne nous sont parvenues que des grains microscopiques de zircons qui, bien que précieux, nous en disent peu sur la nature de l'environnement terrestre des origines. Si nous nous heurtons à cet horizon géologique dans l'étude de notre planète, l'observation de planètes similaires à la Terre orbitant autour d'étoiles proches, avec des observatoires spatiaux tels que Darwin (ESA) et Terrestrial Planet Finder (TPF), devrait étendre le champ de la planétologie comparée à des exoplanètes de tous âges. Cet aspect de la mission Darwin, que l'on peut qualifier d'exo-planétologie comparée, a été développé ces dernières années par F. Selsis, au sein du comité scientifique de l'ESA pour l'étude des exoplanètes telluriques.

#### 8.5.2 L'approche théorique proposée

Notre projet consiste à développer un modèle climatique/photochimique permettant de simuler les conditions physico-chimiques de l'atmosphère primitive d'une planète tellurique formée autour d'une étoile de type solaire, à différents stades de son évolution. Ce modèle sera basé sur le code photochimique 1D de Titan développé par l'équipe planétologie du LAB (Bordeaux) et E. Hebrard, Y. Bénilan et F. Raulin (LISA, Créteil). Ce modèle inclut une base de données photochimiques "complète" et mise à jour, notamment pour la synthèse des composés organiques complexes.

La température de surface et de la structure thermique de l'atmosphère pourront être obtenues à partir de l'irradiation solaire et de la composition atmosphérique, par deux modèles différents : le modèle radiatif-convectif de J. Kasting (Penn. State, USA), mis à la disposition de notre groupe, et le modèle PHOENIX, développé pour les atmosphères de planètes telluriques par J. Paillet (ESA-ESTEC, NL) et F. Selsis (CRAL, Lyon). Ce dernier modèle pourra notamment inclure l'effet sur le transfert radiatif des aérosols produits, comme sur Titan, par la photochimie. La détermination de tous les profils atmosphériques (constituants gazeux, température, pression, aérosols) se fera par itérations successives entre le code photochimique et le code radiatif-convectif. Le modèle inclura par ailleurs :

- l'évolution de l'étoile, à la fois de sa luminosité totale (important pour la détermination du profil thermique de l'atmosphère) et de sa luminosité dans le domaine XUV (important pour la photochimie et pour l'échappement atmosphérique). F. Selsis (CRAL-ENS, Lyon) dispose des tous derniers modèles concernant ces deux aspects.
- l'évolution du dégazage en prenant en compte l'évolution géologique et géochimique du manteau et de la croûte terrestre. Cet aspect sera traité en collaboration avec le groupe de

F. Albarède (LST, ENS Lyon) et de B. Marty (CRPG, Nancy).

- l'échappement d'hydrogène vers l'espace, sur la base de modèles développés par F. Selsis en collaboration avec H. Lammer (Graz, Autriche), à partir des conditions d'irradiation XUV et de la composition atmosphérique.

### 8.5.3 Les résultats attendus

Notre premier objectif est de revisiter le concept de la synthèse organique sur la Terre primitive. Ce concept, mis au premier plan par l'expérience de Urey-Miller en 1953, a ensuite été relégué au second plan sur la base de la composition du mélange gazeux utilisé ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  ou  $N_2$ ,  $H_2O$ ) jugée incompatible avec une composition réaliste de l'atmosphère primitive. A la lumière de travaux récents issus de disciplines très diverses, il nous semble qu'une composition réduite, riche en  $H_2$  et  $CH_4$  est au contraire tout à fait plausible. Notre modèle nous permettra de quantifier la production de matière organique et son degré de complexification dans des conditions terrestres primitives.

Les implications quant aux origines de la Vie seront discutées en collaboration avec R. Pascal (Université de Montpellier). Le devenir chimique des aérosols d'hydrocarbures formés par photochimie lorsqu'il se concentre en solution aqueuse à la surface méritera par exemple d'être étudié en détail, notamment par des méthodes expérimentales. Nous pourrions étudier par ailleurs le rôle potentiel des molécules formées dans notre modèle dans le cadre de la Pompe Primaire.

Le calcul détaillé du transfert radiatif, grâce au code PHOENIX, nous donnera, outre les indispensables taux de photodissociations des constituants atmosphériques, deux informations très importantes pour chaque époque choisie et pour chaque ensemble de paramètres libres. Dans un premier temps, nous obtiendrons le flux UV à la surface de la planète (qui dépend du spectre d'irradiation du Soleil jeune et de la composition atmosphérique). Ce flux UV a une importance capitale pour la survie des molécules complexes formées dans l'atmosphère et déposées à la surface. En l'absence de couche d'ozone, il s'agit d'une contrainte fondamentale pour l'évolution chimique, ou du vivant.

D'autre part, PHOENIX produira le spectre synthétique de la planète, des UV à l'infrarouge lointain. Il pourra s'agir du spectre de notre planète à un stade primitif, ou d'une exo-Terre dont certains des paramètres (masse, distance orbitale, type d'étoile) sont différents. Dégadés à la résolution d'observatoires spatiaux tels que Darwin et TPF, ces spectres nous permettront de déterminer l'apparence d'une « exo-Terre » dans ses phases primordiales. La synthèse spectrale d'exo-Terre a déjà fait l'objet d'études, notamment par F. Selsis et J. Paillet sur la détection de biosignatures, mais jamais pour des planètes dans leur stade primitif. En variant les paramètres libres, nous pourrions réaliser des grilles de spectres synthétiques, qui seront précieux pour l'interprétation future de spectres observés et, d'ores et déjà, pour la définition de ces instruments de nouvelle génération.

## 8.6 Conclusion

J'ai présenté dans ce chapitre le résultat d'une étude concernant la modélisation de l'atmosphère primitive en collaboration avec une équipe spécialisée dans la chimie prébiotique. Ces premiers travaux nous ont permis de nous familiariser avec les notions d'atmosphère primitive et de chimie prébiotique. Ils nous ont permis surtout d'engager une collaboration durable avec le laboratoire de chimie de Montpellier et d'appréhender la recherche pluridisciplinaire. Parallèlement, à ces travaux, notre équipe a acquis une certaine expertise sur la modélisation de la photochimie atmosphérique (particulièrement de la photochimie des hydrocarbures) et sur la modélisation abstraite de systèmes complexes. Fort de ces acquis, j'envisage de poursuivre ces travaux au travers de deux projets de recherche liés à la modélisation de la chimie prébiotique



---

dans l'environnement primitif de la Terre. Le premier projet est orienté sur l'étude des processus chimiques en solution et le second sur l'étude des processus physico-chimiques dans l'atmosphère. L'objectif pour moi, au final, est de mieux comprendre comment la matière organique se complexifie et peut former les briques du vivant. La diversité des approches et des collaborations que nous avons développées (voir aussi la partie 2) nous offre, je le pense, des bases solides pour faire avancer efficacement cette thématique très complexe et dont l'enjeu scientifique est fondamental.



# Conclusion

L'objet de cette première partie était **l'étude de la complexification de la matière organique dans les atmosphères et sur les surfaces planétaires**. Il était plus particulièrement question des atmosphères des planètes géantes et de Titan pour lesquelles la chimie organique est connue pour sa richesse.

La modélisation photochimique et la modélisation des observables sont indispensables (et complémentaires des autres études) pour comprendre quels sont les processus physico-chimiques qui participent à la complexification chimique dans ces atmosphères et pour interpréter au mieux les observations. Nous avons vu dans les chapitres 1 et 2 qu'une utilisation optimale de ces modèles passe avant tout par une meilleure compréhension des limites des modèles de cinétique chimique et non par l'augmentation croissante de la complexité des modèles (passage de modèle 0D à 3D, prise en compte de processus de second ordre, augmentation de la taille des schémas réactionnels). Nous avons montré qu'il est indispensable de tenir compte des incertitudes des paramètres chimiques utilisés dans les modèles puisque les incertitudes sur les résultats des modèles photochimiques des hydrocarbures sont actuellement bien plus importantes que les incertitudes des observations. Notre mauvaise connaissance de la chimie des hydrocarbures à basse température ( $< 150$  K) rend actuellement l'interprétation des observations délicate (voire impossible pour certains composés).

**En conclusion, l'enjeu actuel de la modélisation photochimique des atmosphères planétaires est de développer des modèles de cinétique chimique prédictifs, c'est-à-dire des modèles capables de faire des prédictions numériques précises sur les abondances des composés avec des incertitudes quantifiables.**<sup>7</sup>

Au delà de ce simple constat, nous avons montré, dans les chapitres 3 et 4, **l'importance des analyses de sensibilité** qui permettent, à condition de tenir compte du caractère non linéaire des modèles chimiques, d'identifier les processus chimiques clefs qui contrôlent la distribution des résultats de ces modèles. Ces travaux permettent d'améliorer la qualité des modèles, et de quantifier cette amélioration, en proposant aux expérimentateurs (et théoriciens) une liste de réactions à étudier en priorité. Les analyses de sensibilité permettent aussi de mettre en évidence des processus insoupçonnés jusqu'alors. C'est ainsi que nous avons pu identifier deux réactions clefs dans l'étude de la haute atmosphère de Titan responsables d'un comportement bimodal dans le modèle cinétique des hydrocarbures. Nous avons pu déterminer la valeur limite acceptable de leurs facteurs d'incertitude pour supprimer cette **bimodalité**. Ces travaux suggèrent aussi que la haute atmosphère de Titan pourrait être l'objet d'une bistabilité (qu'il faudra tenter d'identifier à partir des futures observations). Les études d'analyse de sensibilité permettent par ailleurs de mieux comprendre les nombreux processus de couplage qui caractérisent ces modèles atmosphériques. En collaboration avec le LISA à Créteil, nous étudions les **couplages intra-modèles** ; il s'agit de coupler les modèles de transfert radiatif, photochimiques et de microphysique des aérosols. En collaboration avec le LCP à Orsay, nous étudions les **couplages inter-modèles**, il

---

<sup>7</sup> Ceci répond à une question posée dans cette première partie : qu'est-ce qu'un bon modèle ? Un bon modèle est un modèle utile. Pour être utile, il doit être prédictif. L'objectif de nos travaux est de construire de tels modèles.

s'agit de coupler les modèles cinétiques des ions et les modèles photochimiques des neutres. Nous nous attendons à de nombreuses nouveautés sur la compréhension de Titan lors de ces couplages.

Les résultats de ces études nous ont incité à **revoir la méthodologie de la modélisation des observables** (voir le chapitre 5). Nous avons montré que le résultat d'un modèle atmosphérique (modèle de chimie des neutres ou de chimie des ions) est défini par une distribution statistique des abondances. Nous avons montré que pour interpréter une observation de manière optimale, il fallait utiliser cette distribution pour générer une distribution d'observables théoriques. C'est cette distribution qu'il faut ensuite comparer aux données observationnelles. Cette comparaison permet ensuite de contraindre certains paramètres importants des modèles (et donc de comprendre les processus atmosphériques clefs) en définissant **un niveau de confiance du modèle**, ce qui revient à associer à ces paramètres une incertitude. Cette méthodologie est nouvelle (dans le cas de l'interprétation des spectres de raies en planétologie<sup>8</sup>) et nous envisageons de l'appliquer très prochainement à des cas concrets. Ce travail est fondamental car il permettra de quantifier, pour la première fois, les améliorations réelles de chaque nouveau modèle photochimique (dues, par exemple, à l'amélioration du schéma réactionnel qu'ils utilisent ou à l'amélioration des processus physiques inclus dans ces modèles).

Enfin, ces études ont pointé les limites de la modélisation photochimique. Les modèles déterministes ne sont pas en mesure d'étudier dans le détail la complexification des composés organiques dès que l'on s'intéresse aux espèces comportant plus de 4 atomes de carbone. Ceci est dû aux incertitudes sur les résultats des modèles mais aussi à l'incomplétude des schémas réactionnels. Nous avons montré, dans le chapitre 7, **l'intérêt des modèles abstraits** qui, en laissant de côté les détails, peuvent permettre d'étudier un système chimique atmosphérique dans sa globalité. Nous pensons ainsi que les hydrocarbures de l'atmosphère de Titan suivent **une distribution en loi de puissance**. Ce résultat permet de prédire l'abondance des composés les plus lourds (des familles de composés plus exactement). Nous envisageons de poursuivre ces travaux de modélisation abstraite pour l'étude de la production de peptides prébiotiques sur la Terre primitive (voir le chapitre 8) où la diversité des composés produits rend totalement impossible l'approche par des méthodes classiques. En fait, nos travaux montrent que les modèles chimiques déterministes et les modèles abstraits sont complémentaires. Chacun d'eux contribue à répondre à un ensemble différent de questions. Ils permettent de mieux comprendre les processus de complexification organique dans les systèmes ouverts du Système solaire.

---

<sup>8</sup>Voir la remarque dans la conclusion du chapitre 5.

## Deuxième partie

# Analyse de la matière organique dans des échantillons extraterrestres



# Introduction

Nous nous sommes intéressés dans la première partie aux processus liés à la complexification de la matière organique dans les atmosphères planétaires. Nous avons insisté sur la méthodologie à adopter pour modéliser ces processus et modéliser les observables. Dans cette seconde partie, nous nous intéressons à l'**analyse chimique de la matière organique**, en laboratoire ou in situ<sup>1</sup>.

L'objectif des travaux exposés dans cette partie est d'étudier, par des méthodes d'analyse chimique, le degré d'évolution chimique abiotique à la surface des corps du Système solaire et de rechercher des molécules pouvant signer une activité biologique passée ou présente. Cette thématique peut se décliner en deux domaines : l'analyse en laboratoire d'un échantillon extraterrestre (qu'il ait été ramassé sur Terre ou ramené sur Terre), et l'analyse in situ d'un échantillon (l'analyse est faite sur place par les instruments d'une sonde ou d'un rover). Nous nous intéressons ici à ces deux types d'analyse au travers principalement de deux projets : le projet DREAM et le projet "Biopuce Spatiale"<sup>2</sup>.

Une bonne connaissance de la **Matière Organique ExtraTerrestre** (MOET) est importante, à la fois pour les recherches sur les origines de la vie sur Terre, mais aussi pour la recherche de vie extraterrestre. Accroître nos connaissances sur cette matière organique peut également être utile à la compréhension de la formation du Système solaire. La détermination de la diversité et de l'abondance des molécules organiques dans la matière extraterrestre peut permettre d'estimer leur disponibilité dans le Système solaire, d'étudier leurs processus de production et d'évolution et déterminer les divers environnements dans lesquels elles peuvent se conserver.

Les analyses des **météorites carbonées**, comme Murchison, ont montré la présence en leur sein d'une grande diversité de molécules organiques. A titre d'exemple, plus de 70 acides aminés ont été découverts dont 8 seulement communs avec les acides aminés terrestres [23] (et [17] pour une revue complète en français). Les acides aminés et leur chiralité ont retenu l'attention des chercheurs car l'homochiralité des acides aminés biologiques, qui peut être considérée comme une bio-signature (marqueur de vie passée ou présente), reste encore mal expliquée. L'émergence de l'homochiralité terrestre à partir d'acides aminés s'appuie généralement sur l'hypothèse d'une amplification d'un excès énantiomérique initial. Cet excès énantiomérique initial est recherché depuis plusieurs dizaines d'années dans les météorites<sup>3</sup>. Alors que les processus chimiques et physiques en jeu produisent au laboratoire des mélanges racémiques, une rupture de symétrie aurait pu avoir lieu dans les météorites et micrométéorites (sous la pression éventuellement de lumière circulairement polarisée en provenance d'étoiles lointaines).

---

<sup>1</sup>Ce terme a différentes significations selon le domaine scientifique. Ici, il s'agit d'une analyse effectuée à la surface d'un corps du Système solaire.

<sup>2</sup>Ce projet s'est décliné en différents noms depuis sa création en fonction des extensions proposées ("Biopuce Spatiale", BiOMAS et BiOMAS-ARCoR) sur lesquels nous reviendrons par la suite.

<sup>3</sup>Quelques excès ont été effectivement identifiés [24] et [63].

Les **micrométéorites**, apparentées aux météorites les plus primitives, auraient pu représenter une source majeure d'apport de molécules organiques à la Terre primitive [54]. Ces petites particules (10-500 $\mu$ m) sont riches en carbone et survivent à l'entrée atmosphérique, ce qui permet une conservation de la matière organique. L'hétérogénéité des micrométéorites rend leur analyse individuelle souhaitable. Il convient donc là de se doter d'outils d'analyse adaptés qui n'existent pas encore dans ce domaine. En effet, à ce jour seulement deux mesures ont été effectuées sur des micrométéorites dédiées à la recherche d'acides aminés. Ces analyses ont été effectuées sur des échantillons constitués de plusieurs dizaines de grains [5] et [40].

Ainsi, **la réduction des échelles de mesures** constitue un enjeu fondamental à la fois pour permettre des mesures sur des micrométéorites individuelles (d'origines variées) mais aussi pour tenter de comprendre l'hétérogénéité spatiale de la matière extraterrestre dans un même échantillon. Cela permettrait notamment de mieux comprendre les mécanismes de synthèse qui sont en jeu. L'autre enjeu fondamental de l'analyse de la MOET est de développer des **méthodes spécifiques** capables d'**identifier une large gamme de molécules cibles** dans un **échantillon complexe** (contenant potentiellement une grande diversité de molécules). Les travaux présentés dans cette partie concernent le développement de méthodes d'analyses qui répondent à ces deux exigences.

Dans le chapitre 1, nous présentons les principaux travaux que nous avons effectués ces dernières années sur l'analyse des acides aminés dans des échantillons extraterrestres. L'objectif est d'analyser des micrométéorites individuelles et de se préparer au retour d'éventuels échantillons planétaires. Une partie importante de nos recherches s'est orientée sur l'utilisation d'anticorps comme outils de reconnaissance des acides aminés. Dans la continuité de ces travaux, nous présentons, dans le chapitre 2, un projet concernant le développement d'un nouveau type d'instrument d'analyse in situ à base de biopuce pouvant combiner trois caractéristiques fondamentales : spécificité, sensibilité et diversité des cibles.



# Chapitre 1

## L'analyse des acides aminés dans la matière extraterrestre

### 1.1 Introduction

Dans ce premier chapitre, nous présentons les principaux travaux que nous avons réalisés sur l'analyse chimique de la Matière Organique ExtraTerrestre (MOET) et plus particulièrement sur l'analyse des acides aminés. Les échantillons extraterrestres dont il est question ici sont des météorites ou des micrométéorites et des échantillons planétaires au sens large (pouvant provenir de Mars, d'astéroïdes ou de comètes). Nos travaux concernent donc l'analyse en laboratoire de ces échantillons (ou d'analogues de ces échantillons). Dans le cas des échantillons planétaires, il s'agit plus précisément de se préparer à leur analyse dans l'éventualité où des échantillons suffisamment gros seront ramenés sur Terre lors d'une future mission (comme la mission *Mars Sample Return*).

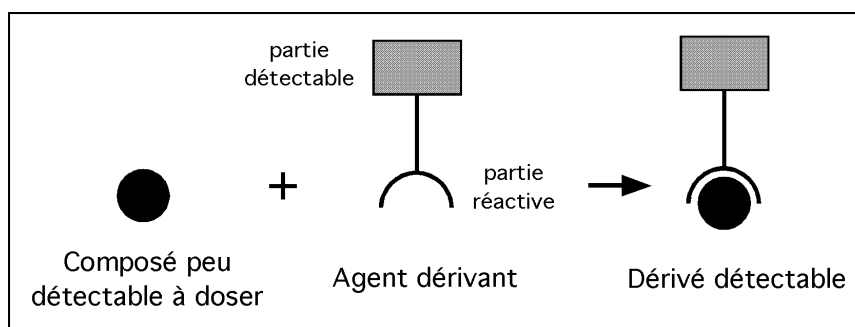
Dans le paragraphe 1.2, nous présentons rapidement la problématique spécifique à l'analyse de la MOET. Puis, nous décrivons succinctement le principe général d'une analyse chimique pour introduire les principaux termes développés dans la suite de ce chapitre et pour présenter la méthodologie que nous proposons pour l'analyse de la MOET. Le paragraphe 1.3 présente nos principaux travaux depuis 1999 sur ce thème, dans le cadre du projet DREAM. Cela concerne principalement une technique d'analyse innovante des acides aminés par l'utilisation d'anticorps comme molécule de reconnaissance. Dans le paragraphe 1.4, nous revenons sur la préparation aux analyses d'un échantillon martien dans le cadre de la mission *Mars Sample Return* (cette mission n'est malheureusement plus d'actualité). Dans le paragraphe 1.5, nous présentons le projet CRAMINO qui est en cours de finalisation. Il s'agit de simuler expérimentalement l'entrée atmosphérique d'une météorite pour étudier les éventuels effets de la friction atmosphérique sur la stabilité des acides aminés.

### 1.2 L'analyse de la Matière Organique ExtraTerrestre

#### 1.2.1 La problématique de l'analyse de la MOET

La matière organique extraterrestre, qu'elle soit d'origine météoritique (chondrites carbonées) ou micrométéoritique, se caractérise par une grande variété de composés organiques solubles (environ 40% du total, les autres 60% étant de la matière macromoléculaire insoluble). Cette matière soluble se compose de plusieurs centaines de composés organiques différents appartenant à diverses familles chimiques comme les acides, les amines, les acides aminés, les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les acides carboxyliques et dicarboxyliques, les purines, les pyrimidines, les amides, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc. En plus de cette diversité de familles





**Figure 1.2** – Principe de la dérivation chimique. On greffe au composé à doser (peu ou pas détectable) une molécule de structure connue et détectable (un agent dérivant) pour former un dérivé détectable.

exemple : l'analyse haut débit qui concerne l'analyse de plusieurs centaines à plusieurs milliers d'échantillons par jour), les scientifiques travaillant dans ces autres domaines développent des outils susceptibles d'être utilisés pour résoudre des problèmes exobiologiques. Quelques-unes des principales méthodes actuellement en cours de développement qui devraient apporter des outils d'analyse adaptés à notre problématique sont présentées dans une revue détaillée [83] (voir encadré 23).

Quels problèmes scientifiques concrets de telles analyses soulèvent-elles ? La nature des problèmes analytiques soulevés dépend bien évidemment de la question que l'on se pose. A titre d'exemple, les problèmes à résoudre sont différents selon que l'on cherche à détecter la présence éventuelle d'acides aminés dans une météorite ou que l'on veuille, dans le cas d'un acide aminé clairement identifié, mesurer un éventuel excès énantiomérique. Dans le premier cas, cela revient à une question de type présence/absence de composés, alors que dans le second cas, il faut mesurer avec précision les concentrations relatives de deux énantiomères. Il faut donc être en mesure de séparer les composés les uns des autres, puis de les identifier et d'en déterminer les concentrations. Ainsi l'analyse de composés organiques de faible masse moléculaire et à l'état de traces en milieu complexe se heurte à des problèmes de **spécificité** (qualité du tri et de l'identification) et de **sensibilité** (permettre de doser les composés triés et identifiés).

Nous nous sommes attaqués à cette problématique depuis plusieurs années dans le cadre de l'analyse de la MOET en nous focalisant sur l'analyse des acides aminés de la matière extra-terrestre. Ce travail est le résultat d'une longue collaboration avec Odile Trambouze et Auguste Commeyras de Montpellier et Michel Geffard de Bordeaux, auxquels se sont rattachés en fonction des travaux de nombreux autres collaborateurs (voir les différents encadrés).

### 1.2.2 Le principe général de l'analyse des acides aminés

Tous les travaux que nous avons entrepris concernent de "petites" molécules organiques, principalement les acides aminés (de masses molaires comprises entre 75 et 115 g/mole pour les plus légers) et l'histamine (111.145 g/mole). Notre objectif est de développer des méthodes d'analyse permettant de détecter ces molécules dans des échantillons de matière extraterrestre comme les météorites et les micrométéorites. Je vais présenter ici le principe général d'une telle analyse pour illustrer certains points sur lesquels notre étude s'est principalement portée.

Les principales étapes de l'analyse chimique dédiée au dosage des acides aminés d'une météorite sont représentées sur la figure 1.1. On peut les diviser en une phase "de préparation de l'échantillon" et une phase de "dosage" proprement dites.

Encadré n°23 - Référence n°[83]

**L'analyse au laboratoire de la matière organique extraterrestre : la problématique et les développements récents pour l'analyse des petites molécules à l'état de traces en milieu complexe**

O. Vandenabeele-Trambouze<sup>a</sup>, L. Garrelly<sup>b</sup>, M. Dobrijevic<sup>c</sup>

<sup>a</sup>OMEMF, CNRS, UMR 5073, Université Montpellier 2, France

<sup>b</sup>Buisson Bertrand Laboratoires, Montpellier, France

<sup>c</sup>L3AB, CNRS, UMR 5804, Floirac, France

"Des Atomes aux planètes ; sur les chemins de la vie" Gargaud, M., Despois, D., Parisot, J.-P., Reisse J. (Editors), Presse Universitaire de Bordeaux, 2005.

**Abstract.** Nous présentons, au travers du cas précis des acides aminés, la problématique de l'analyse de la matière organique extraterrestre, les méthodes d'analyse ayant permis d'accumuler les connaissances actuelles sur la matière extraterrestre et les développements expérimentaux susceptibles de donner à la communauté exobiologique les outils adaptés aux nouveaux enjeux scientifiques et aux défis de l'exploration planétaire.

L'**extraction** consiste à isoler les acides aminés à partir du matériau solide, en les solubilisant. Pour que cette extraction ait une chance de réussir, il faut accroître les surfaces d'échange entre le solide et le liquide (par broyage) et choisir un milieu liquide adapté aux composés que l'on veut doser. L'eau est le solvant d'extraction de prédilection dans le cas des acides aminés. Il s'en suit une phase de **purification et concentration**. Par exemple, les sels (toujours présents dans l'échantillon) qui sont aussi très solubles dans l'eau, peuvent se complexer aux acides aminés. On dessale l'échantillon avant de poursuivre son analyse. La **dérivation chimique** (voir figure 1.2) consiste à greffer au composé à doser une molécule de structure connue afin de conférer au composé recherché des propriétés physico-chimiques nouvelles nécessaires à son dosage (volatilité, détectabilité, etc.). La dérivation est une étape qui est très souvent employée pour l'analyse à l'état de traces des molécules organiques de faible masse moléculaire ou peu volatiles. En effet, ces "petites" molécules sont souvent difficiles à détecter (et donc à doser) car elles ne portent pas de groupements chimiques adaptés à un dosage sensible (fluorophore, chromophore, etc.). Bien que des méthodes de dosage sans dérivation existent pour de nombreux composés (hydrocarbures polycycliques aromatiques, molécules organométalliques, etc.), la sensibilité dans le cas des acides aminés (détection par diffusion de lumière ou électrochimie par exemple) reste moins sensible de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux meilleures méthodes de dérivation (détection par fluorescence). Dans le cadre de l'analyse des acides aminés par chromatographie en phase gazeuse (GC), la dérivation est employée d'une part pour rendre les composés volatils et d'autre part pour améliorer la sensibilité des dosages. Ainsi, la technique de dosage et celle de dérivation sont intimement liées.

Une fois les acides aminés rendus détectables (et/ou volatils), on va pouvoir procéder à leur dosage proprement dit. Ce dosage s'effectue en deux étapes, une première de **séparation** qui consiste à trier les composés les uns des autres, et une seconde de **détection**. De nombreuses techniques ont été utilisées pour le dosage des acides aminés de la matière extraterrestre (voir [83] pour les références). Pour l'analyse des acides aminés météoritiques, les méthodes utilisées possèdent des étapes supplémentaires à celles décrites sur la figure 1.1. En effet, la complexité de la matrice ainsi que le grand nombre d'acides aminés présents compliquent l'analyse et impliquent

Encadré n°24 - Référence n°[84]

**Comparison of methods for measurement of organic compounds at ultra-trace level : Analytical criteria and application to analysis of amino acids in extraterrestrial samples**

O. Vandenabeele-Trambouze<sup>a</sup>, M. Claeys-Bruno<sup>b</sup>, M. Dobrijevic<sup>c</sup>, C. Rodier<sup>d</sup>, G. Borruat<sup>e</sup>, A. Commeyras<sup>a</sup>, L. Garrelly<sup>f</sup>

<sup>a</sup> *Organisation Moléculaire, Evolution et Matériaux Fluorés, CNRS, UMR 5073, Université Montpellier 2, F-34195 Montpellier 5, France*

<sup>b</sup> *Lab. de Méthodologie de la Recherche Expérimentale, Université Aix Marseille 3, Marseille, France*  
<sup>c</sup> *L3AB, CNRS, UMR 5804, Floirac, France*

<sup>d</sup> *Laboratoire de Synthèse et Réactivité des Substances Naturelles, UMR 6514, Poitiers, France*

<sup>e</sup> *Institut de Génétique et Biologie Microbienne, Université de Lausanne, Lausanne, Switzerland*

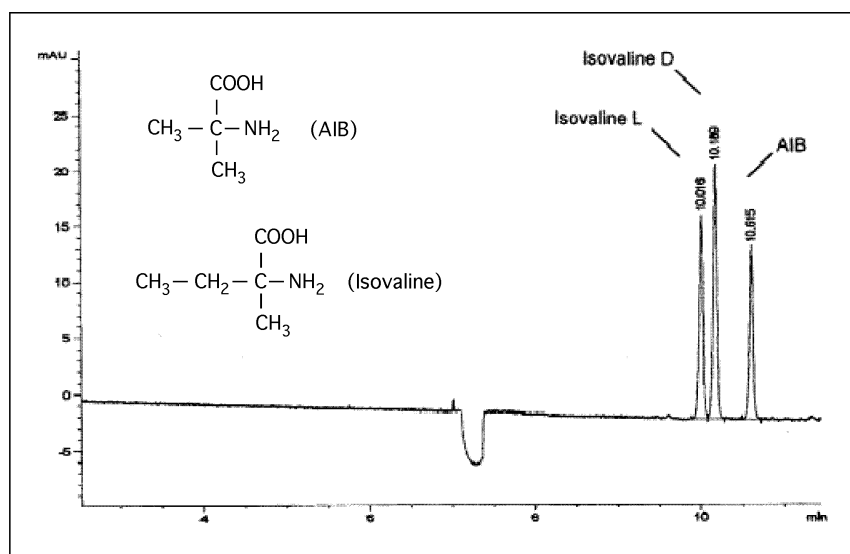
<sup>f</sup> *Buisson Bertrand Laboratoires, Montpellier, France*

*Astrobiology*, **5** (1) : 48-65, 2005

**Abstract.** The need for criteria to compare different analytical methods for measuring extra-terrestrial organic matter at ultra-trace levels in relatively small and unique samples (e.g., fragments of meteorites, micrometeorites, planetary samples) is discussed. We emphasize the need to standardize the description of future analyses, and take the first step toward a proposed international laboratory network for performance testing.

d'ajouter des étapes de dosage pour limiter les co-élutions chromatographiques (composés qui ne se séparent pas). L'existence de co-élution doit être limitée au maximum afin d'effectuer un dosage représentatif de l'échantillon. Il s'agit donc ici de s'assurer qu'une méthode est spécifique. La **spécificité** concerne la possibilité de mesurer un composé cible choisi sans risque de mesurer simultanément un ou plusieurs autres composés (interférents) présents dans l'échantillon. Une méthode spécifique vise donc à la réduction des risques d'interférences. Compte tenu de la complexité de la matière extraterrestre, un simple temps de rétention (cas de la mesure des acides aminés par méthode chromatographique) est insuffisant pour garantir l'identification d'un composé.

Il serait trop fastidieux de présenter les avantages et inconvénients de chaque méthode. J'invite le lecteur à lire notre revue [83] pour une première approche. De plus, il nous est apparu au fur et à mesure de l'avancée de nos travaux qu'une telle comparaison n'était pas évidente à effectuer. Chaque groupe de spécialistes d'une technique d'analyse a tendance à utiliser un grand nombre de termes et d'unités qui sont parfois identiques mais ne signifient pas la même chose (et inversement). La comparaison de méthodes nécessite de définir clairement les différents critères à utiliser et de les rendre universels pour toutes les techniques. Nous avons pensé qu'il était important que les laboratoires intéressés par l'analyse de la MOET s'organisent en réseau d'inter-comparaison (comme il peut en exister dans d'autres domaines, comme l'environnement). Dans le cadre de l'analyse de la matière extraterrestre, la communauté scientifique intéressée par la fraction minérale a commencé une démarche dans ce sens [50]. Cette communauté s'oriente vers la mise en place d'un système d'inter-comparaison qui permet d'évaluer de façon "continue" les performances analytiques de chaque laboratoire. Nous avons publié un article [84] pour inciter la communauté à créer une dynamique dans le cadre de l'analyse de la matière organique (voir encadré 24). Ceci serait très important dans le cas d'un retour d'échantillon planétaire pour lequel



**Figure 1.3** – Séparation par électrophorèse capillaire des dérivés (par la CENU) de l'AIB et des formes L et D de l'isovaline [80].

les quantités seraient très faibles et les échantillons forcément rares. Nous avons identifié dans notre travail de revue 13 critères importants pour l'inter-comparaison des différentes techniques et recommandons la création d'un échantillon de référence (à base de chondrites carbonées). Malheureusement, cette dynamique n'a pas encore été créée.

### 1.3 Le projet DREAM

Les objectifs du projet DREAM<sup>4</sup>, financé par le CNES entre 1999 et 2005, concernaient le développement de méthodes d'analyses dédiées au dosage des acides aminés et de leur rapport énantiomérique dans une micrométéorite et à terme, l'application de ces méthodes à d'autres échantillons extraterrestres (martiens, cométaires ou astéroïdaux). Pour atteindre ces objectifs, nous avons étudié, durant ces 6 années de recherche, différents types d'approches dans le domaine de l'analyse chimique. Nos différentes collaborations<sup>5</sup> au sein de ce projet ont permis d'orienter le développement analytique vers l'étude d'acides aminés d'intérêt exobiologique pour l'analyse d'échantillons complexes et de petites tailles par une approche immunologique où des anticorps créés spécifiquement pour cet objectif servent de molécules de reconnaissance. Ce développement analytique constitue un déficit analytique dans le cas d'une micrométéorite compte tenu de la taille de l'échantillon (donc des sensibilités à atteindre), de la complexité de la matrice (donc de la spécificité nécessaire) et enfin, des risques de contamination en cours d'analyse. D'ailleurs, aucune méthode de dosage ne permet actuellement d'atteindre cet objectif.

**Limite de sensibilité à atteindre pour analyser des acides aminés dans une micrométéorite.** La masse moyenne d'une micrométéorite est de l'ordre de 0,03 mg. Compte tenu de la quantité moyenne d'acides aminés dans la météorite de Murchison (117 à 12 10<sup>-9</sup> mole/g respectivement d'acide  $\alpha$ -aminoisobutyrique (AIB) et d'Isovaline) on peut estimer que la quantité

<sup>4</sup>DREAM : Dosage du Rapport Enantiomérique des Acides aminés dans les Micrométéorites. Ce projet a été dirigé par D. Despois (LAB) puis par O. Vandenabeele-Trambouze (OMEMF).

<sup>5</sup>Les principaux laboratoires qui ont participé à ces travaux à un moment ou un autre du projet sont : OMEMF à Montpellier, LAB à Bordeaux, LISA à Créteil, PIOM à Bordeaux, SCA à Vernaison (voir les encadrés pour plus de détails).

moyenne d'acides aminés dans une micrométéorite est de l'ordre de 35 à  $3,5 \cdot 10^{-13}$  moles. Si l'on veut une précision de 1% sur la mesure des concentrations afin d'obtenir l'estimation précise du rapport énantiomérique, il est nécessaire de savoir doser de 35 à  $3,5 \cdot 10^{-15}$  moles absolues d'acides aminés. Autrement dit, si le volume final d'extraction (volume de solvant dans lequel la matière de la micrométéorite est dissoute à fins d'analyse) est de 0,1 ml, il est nécessaire de savoir doser des solutions de concentration variant entre 35 à  $3,5 \cdot 10^{-11}$  molaires en acides aminés. C'est l'un des objectifs que nous nous étions fixé.

### 1.3.1 Les méthodes classiques

Les premiers travaux que nous avons entrepris concernaient la validation de l'intérêt d'un agent dérivant original créé par [78], la chloroéthylnitrosourée ou CENU, pour l'analyse d'acides aminés météoritiques. La possibilité de moduler la structure des CENUs permet d'envisager leur emploi pour différentes méthodes de détection et notamment la méthode d'électrophorèse capillaire (EC) associée à un système de détection très sensible : la fluorescence induite par laser (FIL). Nos premiers travaux concernaient deux acides aminés très abondants dans la météorite de Murchison : l'isovaline et l' $\alpha$ -aminoisobutyrique acide (ou AIB). L'isovaline possède deux énantiomères (L-Iso et D-Iso). Une fois dérivés, ces trois composés ont pu être séparés par électrophorèse capillaire et détectés par fluorescence induite par laser [79] et [80] (voir encadré 25). La limite de détection que nous avons obtenue, inférieure à 10 pM (soit  $10^{-11}$  mole/l) pour les énantiomères de l'isovaline et d'environ 30 pM pour l'AIB, était meilleure que celles publiées à cette époque, et en accord avec notre objectif initial.

D'autres travaux utilisant les CENUs et basés sur des méthodes chromatographiques ont été entrepris dans le cadre de ce projet. Notamment, nous avons utilisé une méthode de chromatographie en phase gazeuse (GC) suivie d'une méthode de détection par spectrométrie de masse (SM) pour l'analyse des acides aminés qui s'est avérée 100 fois moins sensible que l'EC-FIL.

### 1.3.2 Les méthodes ELISA

Grâce à la structure modulable des CENUs, il était envisageable de combiner la dérivation à l'utilisation d'outils biologiques de dosage comme les anticorps. L'emploi d'anticorps dans une méthode de dosage de type ELISA<sup>6</sup> pour l'analyse d'acides aminés chiraux constituait une voie innovante de développement et a conduit à plusieurs publications. Ces travaux sont étendus maintenant au projet "Biopuce spatiale" (voir chapitre 2).

Cette partie du projet DREAM (le coeur du projet en fait) repose sur une approche nouvelle visant à créer des anticorps dirigés contre des acides aminés chiraux alors que ces composés ne sont pas immunogènes (car trop petits). La technique habituelle consiste à accrocher un porteur (grosse molécule) sur cette petite molécule appelée haptène<sup>7</sup> (de poids moléculaire inférieur à 300 Dalton), de telle manière qu'elle devienne immunogène. L'un des points délicats, pour le dosage de traces en milieux complexe, est d'obtenir des anticorps spécifiques et de bonne affinité. En d'autres termes, il faut s'assurer que les anticorps que l'on a produits s'accrochent à toutes les cibles de l'échantillon et qu'en plus, ils ne se trompent pas de cibles.

Le recours à la dérivation par les CENUs visait à contourner ce problème. Cette technique devait être compatible avec une immunisation (non toxique, hydrosoluble, etc.), exclure le bras de liaison à la protéine de la zone immuno-dominante, ne pas exclure la petite molécule de la

---

<sup>6</sup>ELISA : Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay (dosage immunoenzymatique sur support solide). L'ELISA est une technique biochimique, principalement utilisée en immunologie, utilisant un anticorps afin de détecter la présence d'un antigène dans un échantillon.

<sup>7</sup>Un haptène est une petite molécule qui ne peut induire une réponse immunologique que si elle est attachée à un porteur plus gros, comme une protéine.

Encadré n°25 - Référence n°[80]

**Chiral determination of amino acids by capillary electrophoresis and laser-induced fluorescence at picomolar concentrations.**

O. Vandenabeele-Trambouze<sup>a</sup>, M. Albert<sup>a</sup>, C. Couderc<sup>b</sup>, C. Bayle<sup>b,c</sup>, A. Commeyras<sup>d</sup>, D. Despois<sup>e</sup>, M. Dobrijevic<sup>e</sup>, M.F. Grenier-Loustalot<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*SCA-CNRS, Echangeur de Solaize, B.P. 22, 69390 Vernaison, France*

<sup>b</sup>*Université Paul Sabatier, IMRCP, UMR 5623, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse, France*

<sup>c</sup>*Picometrics, 10 Avenue de l'Europe, 31520 Ramonville, France*

<sup>d</sup>*Laboratoire Organisation Moléculaire, Evolution et Matériaux Fluorés, UMR 5073, 2 Place E. Bataillon, 341095 Montpellier, France*

<sup>e</sup>*Observatoire de Bordeaux, B.P. 89, 33270 Floirac, France*

*J. of Chromatography. A., 894, 259-266. 2000.*

**Abstract.** In this publication we present results on the determination of enantiomers of amino acids at very low concentrations. A fluoresceine-based chiral dye was synthesized to allow the separation of diastereoisomers of D- and L-amino acids. We used capillary electrophoresis with different non-ionic surfactants (Brij). The separation parameters were optimized and separations of D- and L-isovaline, an unusual terrestrial amino acid, were obtained. The sensitivity limits were also determined using a commercial laser-induced fluorescence detector. The quantitation of these amino acids is very important to understand the process of chiral selection on Earth.

zone immuno-dominante (donc ne pas être trop immunogène), permettre une dérivation quantitative à l'état de trace dans des conditions compatibles avec l'emploi des anticorps et permettre l'obtention de dérivés stables dans les conditions d'immunisation et de dosage.

Nous avons produits des anticorps, dans un premier temps, contre les formes L et D de l'isovaline [82] (voir encadré 26) puis contre l'histamine [12] et [13] (voir les encadrés 27 et 28), en utilisant deux types d'agents dérivants (un chiral et un non chiral). La figure 1.4 montre un exemple de l'antigène produit contre les énantiomères de l'isovaline. Dans chacun des cas, nous avons montré que la zone immuno-dominante était l'ensemble agent dérivant + produit dérivé (acide aminé ou histamine), que le bras de liaison à la protéine n'est pas inclus dans la zone immuno-dominante, que les sous-produits de dégradation de l'agent dérivant ne sont pas reconnus par les anticorps, que les anticorps sont de haute affinité ( $10^{-7}$  à  $10^{-9}$  M), que leur spécificité est supérieure à celle précédemment obtenue sur anticorps par une approche classique, et enfin que les conditions de dérivations sont compatibles avec l'emploi des anticorps. Tous ces résultats confirment la validité de la méthode pour nos objectifs scientifiques.

Nous avons également optimisé les conditions de dosage par recours aux plans d'expériences<sup>8</sup> en collaboration avec le laboratoire de recherche expérimental de Marseille [12] et [13] (voir les encadrés 27 et 28). Ces travaux ont permis de montrer que deux facteurs sont très importants dans l'efficacité de la détection et pour la dérivation par les CENUs : le pH et le pourcentage de solvant. L'utilisation des plans d'expériences a permis de trouver les conditions expérimentales optimales pour ces deux parties de l'analyse.

<sup>8</sup>Nous collaborons actuellement sur l'application de ces techniques de plan d'expériences pour la modélisation de phénomènes physiques (voir partie 1, chapitre 3).



Encadré n°26 - Référence n°[82]

**Antibodies directed against L and D isovaline using a chemical derivatizing reagent for the measurement of their enantiomeric ratio in extraterrestrial samples : First step-production and characterization of antibodies**

O. Vandenberghe-Trambouze<sup>a</sup>, M. Geffard<sup>b</sup>, D. Bodet<sup>b</sup>, D. Despois<sup>c</sup>, M. Dobrijevic<sup>c</sup>, M-F. Grenier Loustalot<sup>d</sup>, A. Commeyras<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire OMEMF, UPRESA 5073, Montpellier, France

<sup>b</sup>Laboratoire Piom EPHE-ENSCP, Pessac, France

<sup>c</sup>Observatoire de Bordeaux, Floirac, France

<sup>d</sup>SCA-CNRS, Echangeur de Solaize, Vernaison, France

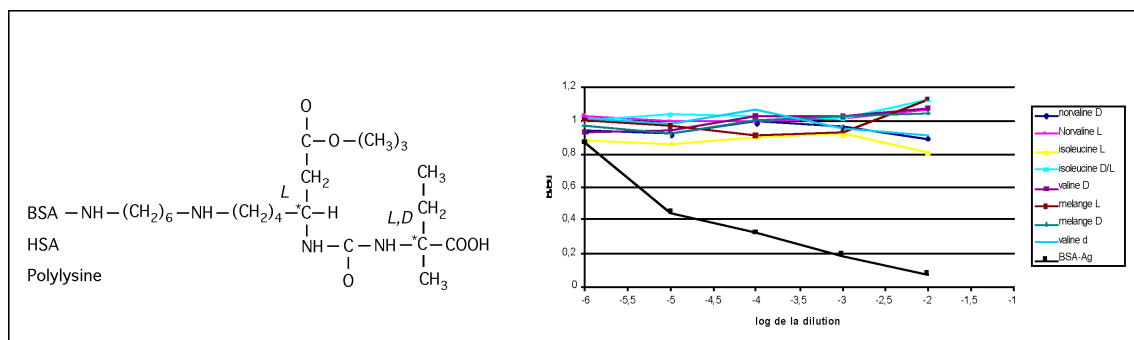
*Chirality*, **14**, 519-526. 2002.

**Abstract.** Determining the enantiomeric ratio of amino acids in meteorites requires very sensitive and precise measurements. In this study, an immunochemical approach, combined with new chemical derivatizing agents, was investigated for the measurement of the enantiomeric ratio of isovaline. In the initial step, L and D isovaline were derivatized with  $\epsilon$ -benzyloxycarbonyl-L-lysine-(t-butyl ester)-chloroethylnitrosourea (Z-L-Lys-(OtBu)-CENU). The Z group was hydrolyzed and the resulting isovaline derivatives (L-Lys(OtBu)-L-isovaline and L-Lys(OtBu)-D-isovaline) were conjugated with protein using glutaraldehyde and reduced with sodium borohydride. Rabbits were immunized with the immunogenic conjugates thus obtained. Antibodies were characterized using many compounds, both derivatized and underivatized, in competitive ELISA tests. These competition experiments performed enabled us to establish the following results : 1) unconjugated L-Lys(OtBu)-L-isovaline and L-Lys(OtBu)-D-isovaline were poorly recognized ; 2) all related L-Lys(OtBu)- $\alpha$ -hydrogenated amino acids (L and D) were not recognized at all, which eliminates the possibility of the measurements being distorted by contamination ; 3) only conjugated L-Lys(OtBu)- $\alpha$ -aminoisobutyric acid (AIB) was recognized by the antibody, 4) the enantiomeric discrimination of L and D isovaline through their derivatives (diastereoisomeric L-Lys(OtBu)-L-isovaline and L-Lys(OtBu)-D-isovaline) was in accordance with the measurement of their enantiomeric ratio. Immunopurification was shown to enhance antibody specificity. The strategy employed shows potential for the quantification of meteoritic amino acids.

**Application à l'analyse d'échantillons extraterrestres.** Ces travaux ont montré que le dosage d'acides aminés chiraux et d'amines associant la dérivation par une CENU puis le dosage ELISA sur plaque était sensible, spécifique (pas d'adsorption non spécifique) et précis (CV<10%). Bien que nous ayons montré la faisabilité de la méthode pour l'analyse de l'AIB et de l'isovaline, nous ne l'avons pas encore appliquée à un échantillon météoritique (première étape) ou micrométéoritique. Ces analyses sont bien évidemment envisagées dans le futur. Ces travaux ont pris du retard à cause de l'implication des principaux participants à ce projet dans un nouveau projet, le projet "Biopuce spatiale" (voir chapitre 2), qui est dans la continuité de ces premiers travaux puisqu'il s'agit d'utiliser (entre autre) des anticorps, fixés sur une biopuce, comme agent de reconnaissance moléculaire.

## 1.4 Etudes préparatoires à l'analyse d'échantillons martiens

Parallèlement au projet DREAM, plutôt axé sur l'emploi de CENU comme agent dérivant et la production d'anticorps dirigés contre des acides aminés chiraux, nous avons établi plusieurs



**Figure 1.4** – Représentation (à gauche) des antigènes Lysine-Isovaline LL et Lysine-Isovaline LD qui ont été obtenus. Chacun de ces antigènes porte sur la deuxième fonction amine soit la BSA, soit la HSA (respectivement Bovine et Human Serum Albumine), soit la polylysine en vue d'une production d'anticorps dirigée vers la fonction Lysine-Isovaline. Pendant 6 mois, les antigènes ci-dessus ont été injectés à des lapins en faisant régulièrement varier le support BSA, HSA ou Polylysine de l'antigène injecté Lysine-Isovaline LL, ou Lysine-Isovaline LD. En raison de la variation des supports, les lapins ont produit des anticorps uniquement dirigés vers la fonction Lysine-Isovaline. La spécificité des anticorps produits est très bonne. Les anticorps produits contre la Lysine-Isovaline LL, se sont avérés incapables de reconnaître l'antigène Lysine-Isovaline LD et nous n'avons noté aucune interférence entre ces anticorps et les acides aminés biogènes comme le montre la figure (à droite).

collaborations dans le but de préparer l'analyse de futurs échantillons martiens. A cette époque, le ministère de la recherche avait lancé un programme très ambitieux de missions martiennes, dont notamment la mission de retour d'échantillon martien (*Mars Sample Return*).

Nos travaux se sont orientés principalement sur l'analyse des acides aminés par chromatographie gazeuse (CG) couplée à un spectromètre de masse (SM). Cette technique a été utilisée avec succès par le passé dans des missions d'exploration planétaire grâce à leur faible consommation, à leur rapidité, et à l'utilisation de volumes réduits (par exemple *Viking*, *Galileo*, *Huygens*). Cependant, les acides aminés ne sont pas volatils et il est donc nécessaire d'effectuer une étape de dérivation pour les séparer en CG. Cette étape de dérivation n'a jamais été effectuée lors d'une mission planétaire. Nous avons donc étudié plusieurs types d'agents dérivants pour déterminer les avantages et les inconvénients de chacun d'eux.

Deux cas ont été étudiés [65] et [81] (voir encadrés 29 et 30). Dans le cas de l'analyse in situ, l'utilisation d'un seul agent dérivant en une seule étape est préférable. Dans le cas d'une analyse en laboratoire, il est préférable d'utiliser une technique de dérivation (en plusieurs étapes) qui optimise la séparation des différents énantiomères. Dans ce cas, l'utilisation de plusieurs colonnes chirales permet de réduire les problèmes de co-élution. L'efficacité de chaque agent dérivant est discutée dans ces articles ainsi que leur adéquation à l'analyse des acides aminés, in situ ou en laboratoire.

Dans la continuité de nos travaux sur l'analyse des acides aminés dans la MOET, nous avons déposé une proposition de recherche au CSEEM<sup>9</sup> sur préparer l'analyse d'échantillons martiens. Cette demande avait été acceptée et j'ai coordonné pendant quelques mois un consortium de plusieurs laboratoires sur le projet suivant : "Recherche de molécules prébiotiques, d'acides aminés et de bio-marqueurs dans les échantillons martiens" [33] (voir encadré 31). Malheureusement, l'abandon du programme martien français, quelques mois après sa création, ne nous a pas permis de continuer sur cette voie. Cependant, l'un de nos objectifs à l'époque était d'identifier les différents biomarqueurs (molécules pouvant signer la présence d'une vie passée ou présente)

<sup>9</sup>Comité Scientifique d'Etude des Echantillons Martiens mis en place par le Ministère de la Recherche en 2000.

Encadré n°27 - Référence n°[12]

**Methodological approaches for histamine quantification using derivatization by chloroethylnitrosourea and ELISA measurement : Part I. Optimization of derivated histamine detection with coated-plates using optimal design**

M. Claeys-Bruno<sup>a</sup>, O. Vandenabeele-Trambouze<sup>b</sup>, M. Sergent<sup>a</sup>, M. Geffard<sup>c</sup>, D. Bodet<sup>c</sup>, M. Dobrijevic<sup>d</sup>, A. Commeyras<sup>b</sup>, R. Phan Tan Luu<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Laboratoire de Méthodologie de la Recherche Expérimentale, Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III, faculté des sciences et techniques, Marseille, France*

<sup>b</sup>*Organisation Moléculaire, Evolution et Matériaux Fluorés, UMR-CNRS 5073, Université Montpellier II, Montpellier CEDEX 5, France*

<sup>c</sup>*ENSCP, PIOM, EPHE, PESSAC, France*

<sup>d</sup>*L3AB, UMR-CNRS 5804, OASU, Floirac, France*

*Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **80**, 176-185. 2006.

**Abstract.** Using derivatization by chloroethylnitrosourea (CENU) a new strategy was used for raising antibodies directed against hapten (<300 Da) and the quantification of these haptens by ELISA. After raising antibodies directed against histamine, they were characterized and used for ELISA measurements. The development of a quantitative method needs an optimization of both detection and derivatization step. Experimental design methodology has been applied to optimize the conditions of the detection of the derivatized histamine. Methods and results were closely related.

intéressants dans le contexte martien. Ces premiers travaux ont en fait initié les deux ateliers<sup>10</sup> sur les biomarqueurs que j'ai co-organisé avec O. Vandenabeele-Trambouze et M. Gargaud en 2006.

## 1.5 Le projet STONE-CRAMINO

De nombreux travaux ont permis de déterminer l'abondance des acides aminés dans les météorites. Quelques travaux concernent les micrométéorites. Tous ces corps ont été récoltés sur Terre, après avoir traversé l'atmosphère avec des vitesses d'impact comprises en 12 km/s et 42 km/s, et après avoir séjourné sur Terre.

Il n'est pas facile d'estimer la contamination terrestre dû à l'impact et au séjour au sol. Le problème est de différencier par exemple les acides aminés extraterrestres, des acides aminés terrestres (et leur rapport énantiomérique). Plus l'échantillon est petit, plus douce est la chute mais plus grande est le rapport surface sur volume. Plus le corps extraterrestre est ramassé tôt, moins la contamination sera importante a priori. Cependant, la vitesse de contamination au sol dépend aussi du lieu de la chute. Les micrométéorites récoltées dans les glaces des pôles sont très probablement moins contaminées que les corps que l'on ramasse dans des champs cultivés. Pour étudier la contamination, on peut rechercher des acides aminés très rares sur Terre, on peut aussi mesurer les rapports isotopiques.

Qu'en est-il de l'effet dû à la rentrée atmosphérique ? Pour l'instant, nous n'avons aucun échantillon d'astéroïde de type chondrite carbonée récolté hors atmosphère. Il n'est pas évident non plus que toutes les chondrites carbonées aient la même composition. Donc, même en ré-

<sup>10</sup>Ateliers "Bio-marqueurs ou marqueurs d'évolution chimique - Bio-signatures dans la matière extra-terrestre et méthodes d'analyses". Atelier 1 : 22-24 mars 2006, Dourdan. Atelier 2 : 15-17 novembre 2006, Arcachon.

Encadré n°28 - Référence n°[13]

### Methodological approaches for histamine quantification using derivatization by chloroethylnitrosourea and ELISA measurement. Part II : Optimisation of the derivatization step

M. Claeys-Bruno<sup>a</sup>, O. Vandenabeele-Trambouze<sup>b</sup>, M. Sergent<sup>a</sup>, M. Geffard<sup>c</sup>, D. Bodet<sup>c</sup>, M. Dobrijevic<sup>d</sup>, A. Commeyras<sup>b</sup>, R. Phan Tan Luu<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Méthodologie de la Recherche Expérimentale, Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III, faculté des sciences et techniques, Marseille, France

<sup>b</sup>Organisation Moléculaire, Evolution et Matériaux Fluorés, UMR-CNRS 5073, Université Montpellier II, Montpellier CEDEX 5, France

<sup>c</sup>ENSCP, PIOM, EPHE, PESSAC, France

<sup>d</sup>L3AB, UMR-CNRS 5804, OASU, Floirac, France

*Chemometrics and intelligent Laboratory Systems.*, **80**, 186-197, 2006.

**Abstract.** In a previous paper (part I), new strategy was used for raising antibodies against hapten (<300 Da) and the quantification of these hapten by ELISA using derivatization by chloroethylnitrosourea (CENU). After raising antibodies against histamine, they were characterized and used for ELISA measurements. Optimal detection conditions were determined for the histamine quantification by ELISA method. The present study investigates the derivatization step of the histamine by chloroethylnitrosourea (CENU). Five factors (2 qualitative : nature of the solvent and nature of the antibodies and 3 quantitative : pH, % of solvent and time of derivatization) have been considered. Optimal reaction conditions were established by calculation of a validated model.

coltant hors atmosphère un tel corps, nous ne pourrions peut être pas déterminer l'effet de la rentrée atmosphérique sur la composition des corps incidents en molécules organiques.

Pour étudier l'effet de l'entrée atmosphérique sur les acides aminés météoritiques, nous avons imaginé d'implanter sur le bouclier thermique d'une capsule orbitale (une capsule russe en l'occurrence) un matériau (une roche pouvant s'apparenter à un matériau météoritique) contenant des acides aminés de nature et de concentration bien connues. Un marquage au tritium était envisagé pour contrecarrer (et étudier) les risques de contamination (lors de la chute et la manipulation de la roche après la chute). L'un des objectifs était d'étudier le changement éventuel du rapport énantiomérique des acides aminés lors d'une entrée atmosphérique. Ce processus de racémisation peut dépendre de la nature de l'acide aminé, de la température atteinte dans l'échantillon et de l'environnement chimique de l'acide aminé. Bien évidemment, il n'est pas facile d'étudier tous ces paramètres lors d'une mission de retour d'une capsule. L'avantage de cette étude, c'est de se placer dans des conditions très proches de la réalité.

#### 1.5.1 Le projet STONE

Nous avons soumis en 2001 un projet à l'ESA dans lequel nous proposons de poser un analogue de météorite sur le bouclier thermique d'une capsule FOTON (contenant de nombreuses expériences scientifiques russes et européennes). Cette capsule devait être envoyée en orbite par une fusée SOYOUZ dans le cadre d'une mission PROGRESS M1 (voir figure 1.5).

Les objectifs scientifiques de ce projet étaient les suivants :

Encadré n°29 - Référence n°[65]

### Detection of martian amino acids by chemical derivatization coupled to gas chromatography : in situ and laboratory analysis

C. Rodier<sup>a</sup>, O. Vandenabeele-Trambouze<sup>b</sup>, R. Stenberg<sup>a</sup>, D. Coscia<sup>a</sup>, P. Coll<sup>a</sup>, C. Szopa<sup>a</sup>, F. Raulin<sup>a</sup>, C. Vidal-Madjar<sup>c</sup>, M. Cabane<sup>d</sup>, G. Israel<sup>d</sup>, M.F. Grenier-Loustalot<sup>e</sup>, M. Dobrijevic<sup>f</sup>, D. Despois<sup>f</sup>

<sup>a</sup>LISA, Université Paris 7 et 12, CNRS UMR 7583, F 94010 Créteil, France

<sup>b</sup>OMEMF, Université Montpellier II, UMR 5073, F-34095 Montpellier, France

<sup>c</sup>LRP, CNRS UMR 7581, F 94320 Thiais, France

<sup>d</sup>SA, IPSL, Université Paris VI, CNRS UMR 7620, F 75005 Paris, France

<sup>e</sup>Service Central d'Analyse du CNRS, F-69390 Vernaissieu, France

<sup>f</sup>Observatoire de Bordeaux, F-33270 Floirac, France

*Advances in Space Research*, **27**, Issue 2, p. 195-199. 2001.

**Abstract.** If there is, or ever was, life in our solar system beyond the Earth, Mars is the most likely place to search for. Future space missions will have then to take into account the detection of prebiotic molecules or molecules of biological significance such as amino acids. Techniques of analysis used for returned samples have to be very sensitive and avoid any chemical or biological contamination whereas in situ techniques have to be automated, fast and low energy consuming. Several possible methods could be use for in situ amino acid analyses on Mars, but gas chromatography would likely be the most suitable. Returned samples could be analyzed by any method in routine laboratory use such as gas chromatography, already successfully performed for analyses of organic matter including amino acids from martian meteorites. The derivatization step, which volatilizes amino acids to perform both in situ and laboratory analysis by gas chromatography, is discussed here.

- Etude des effets de la température, pendant la phase d'entrée atmosphérique, sur la chiralité d'acides aminés libres et inclus dans des peptides par la mesure du rapport L/D sur des acides aminés marqués au <sup>13</sup>C. Nous avons choisi des acides aminés protéiniques et non protéiniques.
- Etudier le gradient de température à l'intérieur de la roche en mesurant la biochimie de certaines protéines piégées dans des cristaux, le degré de fusion de ces cristaux et le changement de la structure cristalline de certains minéraux.
- Estimer la contamination terrestre lors de l'atterrissage de la capsule.
- Etudier la validité et la reproductibilité des résultats en effectuant les mesures dans plusieurs laboratoires par différentes techniques.

Ce projet à été accepté par l'ESA. Nous avons conçu alors l'analogue en incluant des échantillons d'acides aminés dans une roche capable de supporter l'entrée atmosphérique. Nous avons donc usiné plusieurs roches (un type de marbre), préparé des échantillons d'acides aminés et inclus ces échantillons dans les roches. Le tout a été envoyé à l'ESA et déposé sur le bouclier thermique de la capsule FOTON fin 2001. Malheureusement, la fusée SOYOUZ a raté son décollage et s'est écrasé au sol<sup>11</sup>.

<sup>11</sup>Cet incident a été tragique puisque la fusée, en explosant au sol, a tué un technicien et en a blessé huit autres.

Encadré n°30 - Référence n°[81]

**Identification of amino acids by capillary gas chromatography. Application to Martian samples**

O. Vandenabeele-Trambouze<sup>a</sup>, C. Rodier<sup>b</sup>, M. Dobrijevic<sup>c</sup>, D. Despois<sup>c</sup>, R. Stenberg<sup>b</sup>, C. Vidal-Madjar<sup>d</sup>, M.F. Grenier-Loustalot<sup>e</sup>, F. Raulin<sup>b</sup>.

<sup>a</sup> *Université Montpellier 2, OMEMF, CNRS, UMR 5073, Montpellier, France*

<sup>b</sup> *Université Paris 07 et 12, LISA, F-94010 Creteil, France*

<sup>c</sup> *Observatoire de Bordeaux, CNRS 5804, F-33270 Floirac, France*

<sup>d</sup> *CNRS, UMR 7581, LRP, F-94320 Thiais, France*

<sup>e</sup> *CNRS, Service Central d'Analyse, F-69390 Vernaison, France*

*Chromatographia*, **53**, 332-339. 2001.

**Abstract.** In the search for extant or extinct life on Mars, determination of amino acids and their chirality is of prime interest. For in-situ measurement the most suitable analytical method is currently gas chromatography combined with mass spectrometry (GC-MS). Derivatization, which is needed for analysis of amino acids by GC, has never been performed in space. We present here a one step-silylation method and compare the separation and the sensitivity with those of a double-step derivatization technique (N-pentafluoropropanoylisopropyl ester derivatives) performed in laboratories. The chiral separation of the fluorinated amino acids on two chiral columns shows the complementarity of the columns for resolution of the different enantiomers of  $\alpha$ -hydrogenated and  $\alpha$ -dialkyl amino acids.

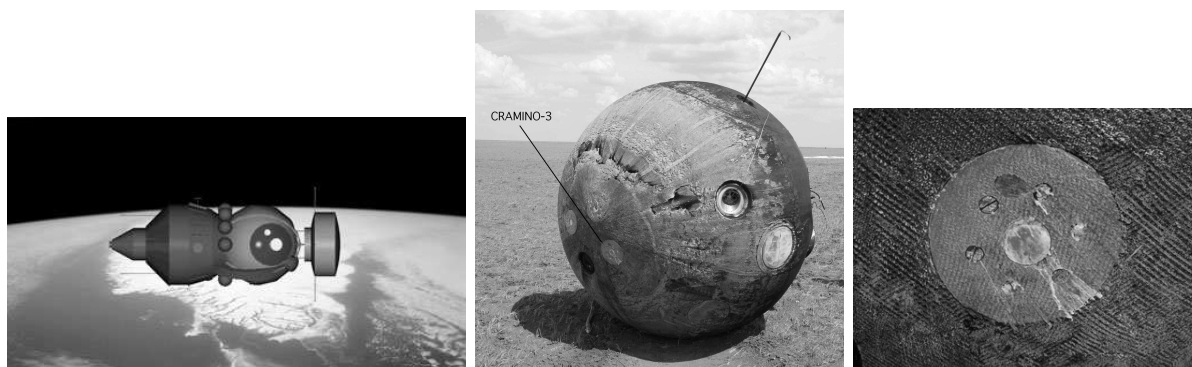
### 1.5.2 Le projet CRAMINO-3

Quelques années plus tard, nous avons re-soumis une proposition à l'ESA. Le projet CRAMINO (pour "Contamination and Racemization of AMINO acids") était basé sur le même principe que le projet FOTON. Une météorite artificielle constituée d'une roche de dolomite a été usinée pour contenir différents échantillons avec des rapports variables L/D d'acides aminés. Ce projet était cependant moins ambitieux que le précédent. Nous ne disposions notamment que d'une seule roche.

La mission s'est déroulée normalement, la capsule FOTON s'est posée au sol en juin 2005 (voir figure 1.5). Les échantillons ont été récupérés, envoyés à l'ESTEC et sont maintenant en possession du responsable de notre projet (G. Borruat, Département de Microbiologie Fondamentale, Université de Lausanne, Suisse). Ces échantillons viennent d'être analysés et nous allons étudier prochainement les résultats obtenus.

## 1.6 Conclusion

L'objectif général de ces travaux de recherche est de quantifier des petites molécules difficilement détectables (acides aminés biologiques et non biologiques) présentes en faibles quantités dans des milieux complexes (micrométéorites et échantillons martiens) et de mesurer précisément le rapport L/D de molécules chirales. Ces études concernent donc la conception et le développement de méthodes de dosages sensibles et spécifiques. Pour atteindre cet objectif, des méthodes immuno-chimiques et physico-chimiques ont été développées. Les méthodes immuno-chimiques constituent l'un des aspects les plus innovants de nos travaux. Les développements récents ont confirmé l'intérêt de ces méthodes pour le dosage de petites molécules organiques et l'analyse de leur chiralité. Trois anticorps ont été produits contre des dérivés de l'AIB et des deux énan-



**Figure 1.5** – A gauche : une vue d'artiste du satellite FOTON-M1 en orbite (crédit ESA). Ce satellite est constitué de 3 modules : une batterie fournissant l'énergie électrique, un module pour le contrôle de l'altitude et la communication et une capsule de retour contenant la charge utile scientifique. Au centre : la capsule après atterrissage. L'une des pierres fixée sur le bouclier thermique est tombée. A droite : la pierre CRAMINO-3 avant son extraction du bouclier thermique.

tiomères L et D de l'isovaline. Un anticorps a été produit contre l'histamine et des anticorps dirigés contre d'autres molécules cibles sont en cours de production. Nous avons pu confirmer la bonne affinité de ces anticorps et nous avons démontré la validité de la méthode de dosage sur l'histamine.

Ce travail s'insère dans une collaboration pluridisciplinaire qui perdure depuis une dizaine d'années. Les acquis que nous avons obtenus lors de ces travaux nous ont permis de proposer une nouvelle technique pour la recherche de molécules organiques in situ. Cela concerne le projet "Biopuce spatiale" qui est présenté dans le prochain chapitre.

Encadré n°31 - Référence n°[33]

### Preparation for Mars Sample Return : Search for biosignatures and prebiotic chemistry on Mars

M. Dobrijevic<sup>a</sup>, S. El Amri<sup>b</sup>, M-H. Baron<sup>b</sup>, S. Derenne<sup>c</sup>, C. Largeau<sup>c</sup>, G. Zaccai<sup>d</sup>, P. Albrecht<sup>e</sup>, S. Leon<sup>f</sup>, M-C. Maurel<sup>f</sup>

<sup>a</sup> *Observatoire de Bordeaux, BP 89, 33270 Floirac, France.*

<sup>b</sup> *LADIR, Systèmes d'intérêts biologiques, 2, rue Henri Dunant, 94320, Thiais.*

<sup>c</sup> *LCBOP, UMR CNRS 7573, ENSCP, 11 rue P. M. Curie, 75231 Paris cedex 05, France.*

<sup>d</sup> *Institut de Biologie Structurale, 41 rue Jules Horowitz, 38027 Grenoble cedex 1, France.*

<sup>e</sup> *Laboratoire de Géochimie Organique, UMR CNRS 7509, Université Louis Pasteur, 1 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France.*

<sup>f</sup> *CNES, DP/SC, 2 place Maurice Quentin, 75039, Paris cedex 01, France.*

<sup>g</sup> *Institut Jacques Monod, Tour 43, 2 Place Jussieu 75251 Paris Cedex, France*

ESA Publication SP-496, 333-336, 2001

**Abstract.** A pluri-disciplinary group of biologists, chemists and astronomers emerged in France as a result of two workshops organized by the CSEEM (Comité Scientifique d'Etude des Echantillons Martiens - Scientific Community for the study of Martian Sample) in June 1999 and January 2000. The purpose of our group is to investigate the various steps of the analysis of both the soluble and the insoluble organic fractions in Martian samples. These studies concern mainly (1) the development of high performance analytical tools and the definition of an analytical protocol allowing to attain these objectives with tiny samples, (2) the integration of these analysis in the quarantine phase. At the present time, our work is devoted to the compilation of potential biomarkers that may be used to search for extinct or extant life on Mars as well as molecules that may be considered as tracers of prebiotic chemistry. Based on knowledge of terrestrial biomarkers and of their potential of preservation, some molecules will be selected. An analytical protocol will thus be designed and tested on various samples like Martian meteorites. The development of new analytical tools is also in progress to analyze carbonaceous meteorites and micrometeorites. The main objective is to improve sensitivity. The latter studies are tightly related to those on Martian samples since interplanetary matter should be abundant at the surface of Mars.



## Chapitre 2

# Développement d'une biopuce dédiée au spatial

### 2.1 Introduction

La recherche de molécules organiques sur les corps du Système solaire est l'un des enjeux majeurs de l'exploration spatiale mise en place par les agences spatiales internationales (programme *Aurora* de l'ESA, programme *Origins* de la NASA). Il s'agit de mieux comprendre les processus physico-chimiques à l'origine de la matière organique dans le Système solaire et responsables de son évolution. Les prochaines missions spatiales auront pour objectif (parmi d'autres) de rechercher des traces de chimie prébiotique ou des signatures de processus biologiques.

Les projets instrumentaux dédiés à la recherche de composés organiques in situ se heurtent à la difficulté de combiner à la fois une analyse simultanée d'une grande gamme de composés de structures et de propriétés physico-chimiques très différentes (molécules hydrosolubles, hydrophobes, de faible et de haute masse moléculaire, volatiles et non volatiles, etc.) et une analyse fiable et ultra sensible à partir d'échantillons complexes. Comme nous ne savons pas ce qu'on va trouver, l'idéal serait en effet d'avoir à notre disposition une méthode de dosage ultra sensible et capables d'analyser simultanément des molécules variées (exemple : acides aminés, lipides, hopanoïdes, ADN, cellules, etc.) pour augmenter nos chances de détecter des molécules.

Le projet "Biopuce spatiale", sur lequel nous travaillons depuis 2 ans, a pour objectif le développement de la première biopuce mixte à deux ligands pour la recherche de traces de vie passées ou présentes sur les objets du Système solaire. Plus précisément, notre objectif technique est de développer et de fournir une biopuce (matériel embarqué) pour la détection ultra traces (par fluorescence) d'une large gamme de molécules organiques (d'origine biotique ou traçant une évolution chimique) par recours à la reconnaissance moléculaire combinant les anticorps et les aptamères comme outils de reconnaissance. Une telle puce permettrait de rechercher des traces de vie passée ou présente et d'étudier in situ le degré d'évolution chimique de divers objets du Système solaire (Mars, Europe, Titan, comètes, astéroïdes, etc.).

Ce projet s'inscrit dans une dynamique pluridisciplinaire alliant chimie, biochimie, analyse, physique, simulation numérique et planétologie. Il bénéficie de collaborations bien établies depuis plusieurs années dans la continuité de travaux que nous avons accomplis concernant l'analyse des acides aminés dans la matière extraterrestre (voir le chapitre 1). Ce projet est soutenu financièrement par le CNES et la région Aquitaine. La partie chimie est effectuée à l'IMM<sup>1</sup> (sous la responsabilité de O. Vandenabeele-Trambouze, responsable principale du projet), les aspects physico-chimiques sont effectués au LAB et au CENBG<sup>2</sup> (sous ma responsabilité) et les travaux

---

<sup>1</sup>Institut Max Mousseron, équipe DSBC : Dynamiques des Systèmes Biomoléculaires Complexes.

<sup>2</sup>Centre d'Etude Nucléaire de Bordeaux-Gradignan.

biochimiques sont réalisés à l'Institut Jacques Monod (sous la responsabilité de M.C. Maurel) et au PIOM<sup>3</sup> (sous la responsabilité de M. Geffard).

Dans le paragraphe 2.2 nous justifions l'intérêt des biopuces pour la recherche de molécules organiques dans le cadre d'une mission d'exploration planétaire. Nous présentons dans le paragraphe 2.3 la méthodologie que nous avons mis en place pour développer une biopuce spatialisable. Le paragraphe 2.4 fait l'état des lieux de l'avancement actuel de notre projet. Il faut noter cependant que certains développements de notre projet font l'objet d'un dépôt de brevet. Deux brevets vont être ainsi déposés, les parties correspondantes ne sont donc pas décrites en détail dans ce document. Enfin, nous présentons dans le paragraphe 2.5 les travaux dont j'ai la responsabilité concernant les tests de résistance d'une biopuce aux contraintes spatiales.

## 2.2 Pourquoi concevoir une biopuce pour le spatial ?

Quel instrument dédié à l'analyse des molécules organiques doit-on envoyer sur un corps du Système solaire potentiellement intéressant d'un point de vue exobiologique ? Cette question est difficile et la réponse dépend du type de résultat que l'on souhaite obtenir. Le fait est que nous ne savons pas ce qu'on va effectivement trouver, ni en quelle quantité. L'idéal serait donc d'avoir à sa disposition un instrument capable de faire de nombreuses analyses simultanément sur différents types de cibles, et que cet instrument soit très sensible. Cet instrument doit donc pouvoir détecter des composés qui ont des propriétés physico-chimiques variées et il doit résoudre des problèmes éventuels d'interférences. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les contraintes concernent donc la **spécificité** et la **sensibilité**. Il faut noter que choisir différents niveaux de spécificité peut compenser des problèmes de sensibilité. Par exemple, l'abondance des différents types d'acides aminés individuels dans l'échantillon extraterrestre peut être très inférieure à la limite de détection de l'instrument. Il serait alors très intéressant d'avoir un moyen de détecter une famille d'acides aminés. Cette nouvelle cible ayant au final une concentration plus importante dans l'échantillon que les composés pris individuellement.

Une biopuce est typiquement une lame (par exemple une lame de verre) du format d'une lame de microscope sur laquelle sont fixées des molécules de reconnaissance (appelées sondes ou ligands) qui sont spécifiques de certaines cibles. L'événement de reconnaissance s'accompagne d'une fluorescence qui est enregistrée par un scanner (détecteur de type CCD) et interprété par un logiciel adapté en termes de détection et de quantification (voir figure 2.1). Les biopuces sont abondamment utilisées dans le domaine médical par exemple. Elles présentent de nombreux avantages : elles peuvent analyser une grande variété de cibles simultanément, gèrent de petits volumes pour un faible encombrement et les résultats sont rapides. Cette technique a par ailleurs la réputation d'être stable, reproductible, sensible et simple d'utilisation.

Toutes ces caractéristiques montrent que les biopuces sont potentiellement des instruments très intéressants pour la recherche de molécules organiques sur les corps du Système solaire. Il faut cependant vérifier que l'on peut adapter cette technologie à une mission spatiale.

## 2.3 Comment concevoir une biopuce pour le spatial ?

Il est un peu tôt, compte tenu de l'avancement de notre projet, pour décrire dans le détail le fonctionnement de notre future biopuce à bord d'un rover. On peut cependant faire un descriptif grossier qui permet d'identifier les principales contraintes liées à son utilisation pour une mission spatiale.

---

<sup>3</sup>Physique des Interactions Ondes-Matière, ENSCPB.

Comme tout instrument spatial, la biopuce devra être stockée (probablement sous forme lyophilisée) pendant des mois, avant le décollage de la fusée qui emportera la sonde. Elle devra être transportée (quelques mois ou quelques années) jusqu'au corps du Système solaire ciblé (Mars ou Titan par exemple). Cette phase fera subir à la biopuce de nombreuses contraintes (changements de température, irradiation cosmique pendant le voyage interplanétaire, chocs à l'atterrissage et pendant les déplacements du rover, etc.). Une fois sur place, la biopuce devra être re-hydratée et mise en contact avec l'échantillon. Elle devra supporter les différents solvants utilisés pour extraire les molécules organiques de l'échantillon. La détection par fluorescence des événements de reconnaissance devra être bien supérieure au bruit de fond. Le choix des ligands (dirigés contre une molécule ou une famille de molécules) devra avoir été suffisamment réfléchi en amont pour permettre une interprétation efficace des résultats.

### Les projets internationaux à base de biopuce

Aucun instrument de type biopuce n'a été utilisé pour l'instant pour une mission d'exploration planétaire. De ce point de vue, les instruments basés sur cette technologie sont tout à fait innovants. Quelques projets sont en cours de réalisation dans le cadre des missions martiennes (comme *ExoMars*) mais nous ne connaissons pas très bien le détail ni l'état d'avancement de ces projets. Chacun de ces projets se focalise sur certains types de cibles. Le projet *MACIA* pour "multi-array competitive immunoassay" [39] utilise des anticorps pour rechercher des PAHs, des protéines ou des spores. Le projet *SOLID* pour "Signs Of Life Detector" utilise des anticorps pour rechercher des bactéries [61]. Le projet *MILDI* pour "Mars Immunoassay Life Detection Instrument" [75] et [53] propose d'analyser des PAHs, des hopanes et des brins d'ADN à l'aide d'anticorps. Enfin, le projet *SMILE* pour "specific molecular identification of life experiment" [72] propose d'utiliser des anticorps et des polymères à empreinte moléculaire pour rechercher des hopanes, des brins d'ADN et mesurer la répartition des formes énantiomériques des acides aminés dans des peptides. On remarquera dans tous ces projets l'utilisation d'anticorps et l'orientation des cibles vers des macromolécules. Enfin, la dernière version de l'instrument *MOD* pour "Mars Organic Detector", basé sur une puce utilisant la technique de l'électrophorèse capillaire pour séparer les molécules, incorpore des anticorps [73] dirigés contre des acides aminés.

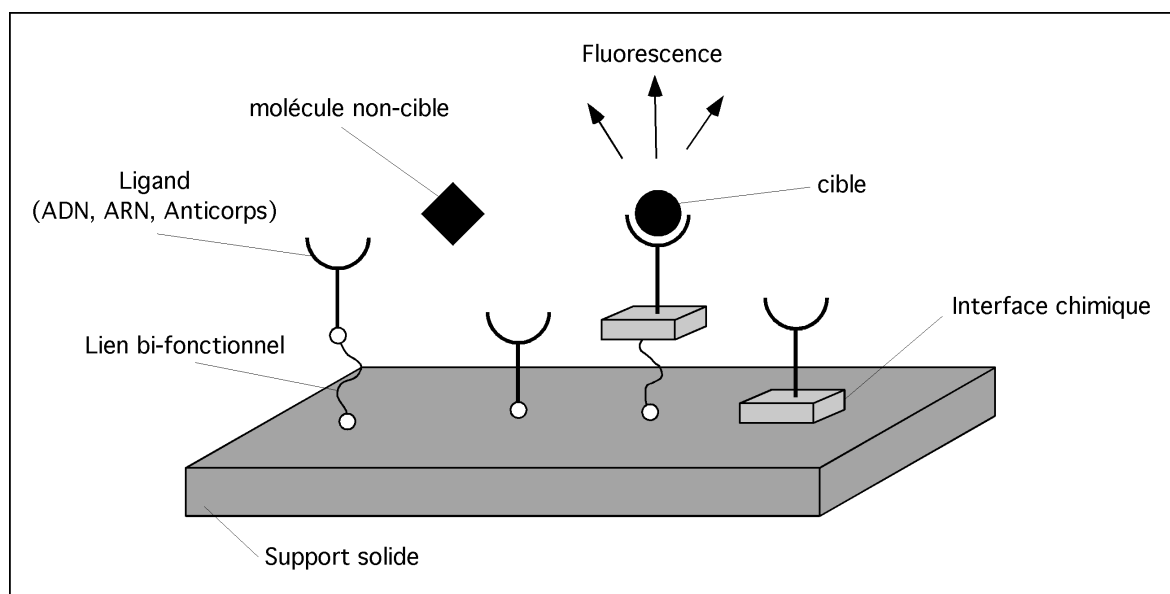
### La méthodologie que nous avons adoptée

Face aux premières contraintes que nous avons identifiées pour l'utilisation d'une biopuce dans des conditions d'une mission spatiale, et face aux projets concurrents qui ont démarré avant le notre, nous avons deux alternatives :

- Alternative 1. Utilisation d'une biopuce commerciale dédiée, par exemple, à la détection de brin d'ADN ou de macro-molécules du vivant. Dans un premier temps, on vérifie qu'un prototype basé sur cette biopuce peut être utilisée dans le cadre d'une mission spatiale. Dans une seconde étape, on modifie la biopuce pour étendre ses capacités et ses performances analytiques. C'est typiquement dans cet esprit que les autres projets sont développés.
- Alternative 2. Concevoir un nouveau type de biopuce, qui répond à une liste de contraintes identifiées préalablement, en travaillant en synergie sur deux aspects du problème : le développement analytique et les tests en condition spatiale.

Nous avons choisi la deuxième approche qui présente l'inconvénient de nous placer dans une étude sur le long terme mais permettra au final d'avoir un instrument adapté au spatial et performant. Notre principal atout étant l'expertise de notre groupe concernant la production d'anticorps dirigés contre des petites molécules (voir chapitre 1).

Notre premier objectif est la conception de la biopuce elle-même. Son intégration dans un instrument comportant la gestion des fluides et des échantillons et la détection n'interviendra que dans un second temps. Cela fait partie de la continuité de ce projet que nous avons appelé



**Figure 2.1** – Représentation générale d'une biopuce. Une biopuce est constituée d'un support solide, d'une interface chimique recouvrant le support et/ou de liens bi-fonctionnels liant les ligands, l'interface et le support (selon le type de biopuce) et d'un type de ligands. L'ensemble de ces éléments forme ce qu'on appelle aussi la lame de la biopuce. L'événement de reconnaissance s'accompagne d'une fluorescence.

"BiOMAS" (voir la conclusion).

Précisons maintenant ce qu'est une biopuce. Sur la figure 2.1 sont représentées les diverses parties d'une biopuce. On note la présence d'un **support solide**, d'une **interface chimique**, de **liens-bi-fonctionnels** et de **ligands**. L'équipe de Montpellier a fait l'inventaire des différentes familles de biopuces existantes (et celles que l'on peut imaginer) selon la présence ou non d'une interface et le type de greffage entre les ligands et le support (via éventuellement une interface). Nous avons répertorié 16 familles de biopuces. Notre objectif est d'optimiser chaque partie de la biopuce en trouvant l'ensemble support-interface-liens-ligands (donc la famille de biopuce) qui donnera les meilleures performances. Au final, nous souhaitons avoir un outil d'analyse sensible, reproductible et stable pour des dosages en conditions spatiales.

Ainsi, nous avons choisi de concevoir une biopuce en travaillant sur plusieurs axes en parallèle et en complète synergie. La plupart des collaborateurs de notre projet interviennent donc sur l'ensemble des axes. Il s'agit d'étudier le support et sa fonctionnalisation (greffage des ligands directement ou indirectement au support), de produire des ligands adaptés aux cibles choisies, de faire les tests de résistance aux conditions spatiales. La confrontation fréquente de nos résultats permettant d'orienter les avancées de chaque partie du projet.

Enfin, nous avons choisi, pour élargir la liste des cibles potentielles, d'utiliser deux types différents de ligands. Plutôt que de concevoir deux biopuces différentes incompatibles (par exemple, l'une des puces ne pourrait pas supporter les solvants de l'autre biopuce), nous avons choisi de concevoir une biopuce mixte composée des deux types de ligands. Une telle biopuce n'a jamais été conçue (pour des applications terrestres ou spatiales) et cela représente un des aspects novateurs de notre projet.

## 2.4 L'avancement du projet

### 2.4.1 Le choix des cibles

Parallèlement au démarrage du projet, nous avons organisé deux ateliers francophones sur les biomarqueurs<sup>4</sup>. Ces ateliers ont été l'occasion d'échanges intéressants entre diverses communautés s'intéressant aux biomarqueurs. Une série d'articles sont en cours de rédaction pour une publication dans un numéro spécial "exobiologie et traces de vie" dans la revue "Palevol" de l'Académie des Sciences. A la suite de ces ateliers et d'une revue bibliographique, nous avons décidé d'utiliser une double approche pour le choix des cibles de notre projet (le choix des cibles oriente la production des ligands). Ainsi, nous nous orientons, d'une part sur une **approche exploratrice** et d'autre part sur une **approche orientée**. Le détail de ces approches fera l'objet d'une publication et ne sera pas présenté ici.

L'approche exploratrice consiste à faire une prospection pour obtenir une meilleure connaissance du contenu organique de l'échantillon analysé. Nous souhaitons produire des ligands dirigés contre des familles de composés. Cette approche a de plus l'avantage d'élever la limite de détection puisque la concentration d'une famille de composés ne peut être que supérieure aux composés individuels. Il faut rappeler que nous ne savons rien de l'échantillon que nous allons analyser...

L'approche orientée consiste à rechercher des molécules spécifiques permettant de répondre à certains questionnements scientifiques. On peut rechercher un acide aminé particulier ou un hopane particulier. L'inconvénient de cette approche c'est qu'il faut faire l'hypothèse que la molécule recherchée sera en concentration suffisante dans l'échantillon pour être détectable après extraction et dépôt sur la biopuce. L'avantage de cette approche est d'obtenir un résultat moins ambigu quant à l'origine de la matière organique détectée.

Pour atteindre notre objectif, il est nécessaire de concevoir un outil permettant de détecter des molécules très variées en terme de solubilité, de masse molaire, de structures, de distributions, etc.

### 2.4.2 La composition de la biopuce

Suite à une revue détaillée des différents types de biopuces décrites dans les publications, nous avons répertorié 16 familles de biopuce. Parmi ces familles, nous avons choisi celle qui répond aux mieux aux exigences analytiques (sensibilité, reproductibilité et stabilité) et aux contraintes spatiales. Une publication est en cours de rédaction ou nous proposons une nouvelle classification des différentes familles de biopuce. Le type de biopuce sur lequel nous travaillons actuellement est représenté sur la figure 2.2.

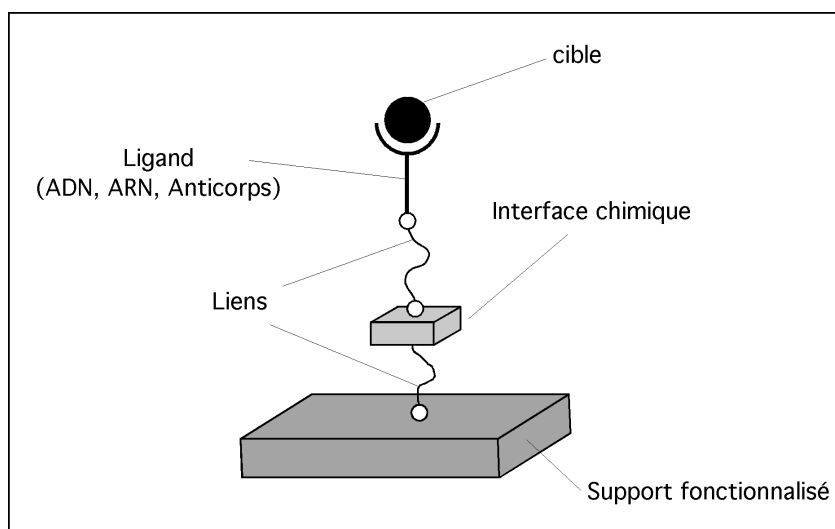
**Le support.** L'énumération des contraintes nous a permis de créer un cahier des charges comportant une partie analytique et une partie spatiale (voir paragraphe 2.5).

Les critères analytiques que nous devons évaluer sont les suivants :

- L'état de surface (planéité, rugosité)
- La géométrie
- Les propriétés optiques
- L'autofluorescence
- La porosité
- La résistance aux conditions d'extraction

---

<sup>4</sup>Ateliers "Bio-marqueurs ou marqueurs d'évolution chimique - Bio-signatures dans la matière extra-terrestre et méthodes d'analyses". Atelier 1 : 22-24 mars 2006, Dourdan. Atelier 2 : 15-17 novembre 2006, Arcachon. Organisateurs : O. Vandenabeele-Trambouze, M. Gargaud et M. Dobrijevic.



**Figure 2.2** – Représentation schématique de la biopuce en cours de développement. Nos études visent à optimiser les liens, le support et l'interface en fonction des ligands en suivant le cahier des charges analytique et le cahier des charges spatial que nous avons créés.

- La résistance à la lyophilisation
- La fonctionnalisation

Les résultats de nos études montrent qu'il y a peu de matériaux commerciaux et qu'ils ne sont pas parfaitement adaptés à nos exigences. Nous avons établi une collaboration avec la société allemande "Greiner BioOne" (spécialisée dans la fabrication de support de biopuces) pour trouver un matériau plus adapté.

**L'interface et les liens bi-fonctionnels.** Nous travaillons en parallèle sur la fonctionnalisation du support, sur le choix de l'interface et le choix des liens bi-fonctionnels entre ces trois éléments. Le choix de l'interface s'est porté sur des dendrimères greffés de la Lysine (brevet CNRS de l'équipe de Montpellier). En étudiant son greffage sur un support fonctionnalisé, G. Coussot (Post-doc CNES sur le projet) a découvert une nouvelle méthode pour caractériser ce greffage. Ce travail fait l'objet d'une rédaction de brevet. Plusieurs types de liens sont en cours d'étude entre l'interface et les ligands.

**Les ligands.** La conception d'une biopuce mixte utilisant deux types de ligands différents permettant d'analyser en une seule étape des molécules solubles dans l'eau et dans des solvants organiques est l'objet de la rédaction d'un second brevet. Nous étudions le moyen de produire des ligands (à base d'anticorps et d'aptamères) capables d'émettre une fluorescence dès qu'ils ont reconnu leur cible. L'objectif est d'obtenir une méthode de détection commune aux deux types de ligands.

## 2.5 L'étude de la résistance aux contraintes spatiales

Comme nous l'avons expliqué précédemment, notre objectif est de développer une biopuce qui répondent aux exigences d'une mission spatiale. Nous ne voulons pas concevoir un prototype qui donne satisfaction sur le plan analytique mais qui s'avérerait finalement inadapté au spatial. Pour cette raison, l'étude des contraintes spatiales s'effectue en amont, en parallèle aux avancées

analytiques. Ce travail est effectué par Aurélie Le Postollec en thèse sous ma direction au LAB (sur un financement de la région Aquitaine).

A l'instar du cahier des charges sur les critères analytiques, nous avons établi un cahier des charges lié aux contraintes spatiales pour le choix du support. Plusieurs supports sont en cours d'évaluation (verre, thermoplastiques, élastomères, etc.). Les principaux critères que nous avons identifiés sont les suivants :

- La durée de vie (plusieurs années)
- La résistance thermique (entre  $-70^{\circ}\text{C}$  et  $+70^{\circ}\text{C}$ )
- Le dégazage (contrôle de la quantité et de la nature)
- La résistance aux vibrations (fissures)
- La résistance aux radiations (dépend du blindage, concerne aussi les ligands)

Nous avons établi plusieurs collaborations et contacts pour étudier tous ces critères. Des contacts ont été pris avec le LGM2B<sup>5</sup> et le CNES pour les tests de thermomécanique. Les tests de dégazage sont effectués au CNES et l'étude de la résistance aux rayonnements cosmiques s'effectue en collaboration avec le CENBG. Des tests liés aux solvants ont été effectués à Montpellier. Les résultats de ces expériences sont en cours d'interprétation et seront publiés dans la thèse de A. Le Postollec (soutenance prévue en octobre 2008).

### La résistance des ligands aux radiations

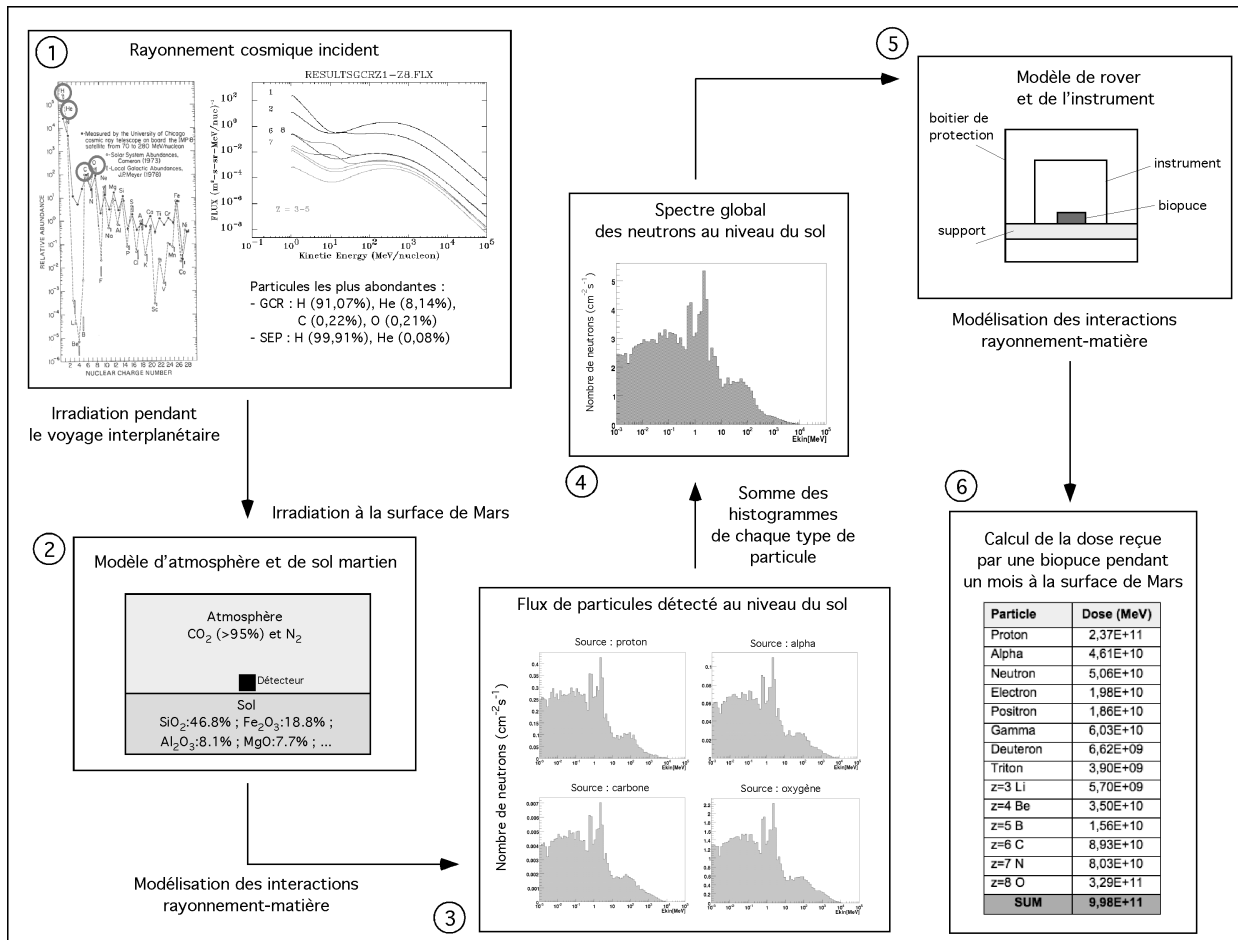
Notre projet repose sur l'emploi d'anticorps et d'aptamères qui seront exposés pendant plusieurs mois, voire plusieurs années au flux cosmique interplanétaire. Les projets de biopuce concurrents proposent aussi l'emploi d'anticorps (voir paragraphe 2.3) mais aucune étude n'a été effectuée sur leur résistance en conditions spatiales. Une altération de la structure des anticorps par les radiations peut altérer les capacités de reconnaissance et donc les performances de dosages (sensibilité, spécificité). L'absence de données sur la résistance de ces outils de reconnaissance moléculaire aux radiations cosmiques est donc un manque important qu'il est indispensable de combler. Au delà même de l'intérêt pour notre propre projet, l'étude détaillée de la résistance des anticorps aux radiations cosmiques revêt un enjeu international pour les futures missions spatiales.

Une collaboration étroite avec le CENBG a été démarrée depuis un an sur ce sujet. Les principales étapes de notre étude sont les suivantes :

- Définir par simulation numérique le flux et le type de radiations cosmiques auxquels seront soumis les anticorps lors d'une mission spatiale. Cette étude est en cours et des premiers résultats ont été obtenus. Ils font l'objet d'une publication en cours de rédaction.
- Etudier en laboratoire l'influence de ces radiations sur les performances (en termes d'affinité et de spécificité) d'un panel d'anticorps en solution. Nous avons fait une demande de temps d'irradiation qui a été acceptée sur l'accélérateur de particules AIFIRA<sup>6</sup>. Des mesures ont été effectuées en octobre 2007. Les résultats seront publiés prochainement et présentés dans le détail dans le manuscrit de thèse d'Aurélie Le Postollec (soutenance prévue en octobre 2008).
- Comparer la résistance aux radiations (en termes d'affinité et de spécificité) des anticorps en solutions et liés à des supports susceptibles d'être utilisés dans une biopuce. En projet pour une seconde vague de mesures.
- En cas de dégradation manifeste des performances des anticorps : étudier par modélisation les effets du blindage pour minimiser la dose des particules incriminées dans la dégradation reçue par la biopuce. En projet.

<sup>5</sup>Laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux de Bordeaux

<sup>6</sup>Applications Interdisciplinaires de Faisceaux d'Ions en Région Aquitaine.



**Figure 2.3** – Représentation simplifiée des différentes étapes de la simulation effectuée pour calculer la dose reçue par une biopuce lors d'une mission martienne. 1. Pendant le voyage interplanétaire et le séjour sur le sol de la planète, l'instrument reçoit des particules provenant du Rayonnement Cosmique Galactique (GCR) et des Particules Energétiques Solaires (SEP). Ce rayonnement est principalement constitué de H, He, C et O. 2. On se donne un modèle d'atmosphère et de sol martien définissant l'environnement de l'instrument. On simule l'interaction des GCR et des SPE avec cet environnement. 3. On détermine le flux de chaque type de particules au niveau de l'instrument. 4. Il est principalement constitué de neutrons produits par l'interaction des particules avec le sol. 5. On calcule le flux de particules reçu par la biopuce située à l'intérieur du rover. 6. On calcule la dose reçue par la biopuce. Ces calculs servent de base aux expériences d'irradiation effectuées sur un accélérateur de particules pour évaluer l'altération des performances de l'instrument sous l'effet des radiations.



- Comparer les résultats obtenus en laboratoire avec ceux issus de plusieurs mois d'exposition sur la station spatiale internationale (ISS). En projet.
- Étendre l'étude de la résistance aux radiations cosmiques à un aptamère (brins d'ARN). En projet.

### Les premiers résultats

Nous avons effectué une simulation d'une mission martienne à l'aide du logiciel *Geant4*<sup>7</sup>. Nous avons utilisé deux outils développés pour *Geant4* : GRAS<sup>8</sup> [69] et PLANETOCOSMICS [41]. La dose reçue par la biopuce pendant le voyage Terre-Mars a été simulée à partir de GRAS. Nous avons simulé, à l'aide de PLANETOCOSMICS<sup>9</sup>, l'interaction des particules solaires (SPE : Solar Protons Events) et du rayonnement cosmique galactique (GCR : Galactic Cosmic Rays) avec l'atmosphère martienne et le sol martien en tenant compte de leur composition moyenne. Dans nos simulations, la biopuce est protégée par un blindage en aluminium de 4 mm d'épaisseur (blindage recommandé par l'ESA). Le principe des simulations effectuées est représenté sur la figure 2.3.

Pour une mission hypothétique d'un mois, la dose reçue par la biopuce au sol est dominée par les neutrons et les gammas. La dose totale que nous avons calculée est de 36 Gy (soit 3.6 krad). Ces neutrons sont principalement créés par interaction des GCR et des SEP avec le sol. Le type de particules interagissant avec la biopuce n'est donc pas le même pendant le voyage (dominé par les protons) et pendant le séjour à la surface de Mars. Une publication est en cours de rédaction sur ce sujet. A partir de ces résultats, nous préparons les expériences d'irradiation qui auront lieu au mois d'octobre sur l'accélérateur AIFIRA au CENBG.

## 2.6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le projet "Biopuce spatial". Ce projet en est à ses débuts, nous devons démontrer la faisabilité de la biopuce que nous souhaitons développer. Son originalité repose sur l'emploi sur un même support de deux types de ligands permettant de détecter une grande gamme de composés solubles dans l'eau et dans des solvants organiques. Une telle biopuce n'a jamais été conçue encore et pourrait donc avoir des applications terrestres dans de nombreux domaines (environnement, médical, etc.). Notre projet fait d'ailleurs l'objet de deux brevets en cours de rédaction.

Nous préparons d'ores et déjà la deuxième phase du projet que nous avons appelé BiOMAS (Biochip for Organic Matter Analysis in Space). L'objectif est d'étendre le projet actuel à l'étude de la détection et l'intégration de la biopuce dans un prototype capable de gérer les fluides et les échantillons. Nous avons pris contact avec une société spécialisée dans la conception de détecteurs de biopuce (Innopsys, basée à Toulouse). Nous envisageons de collaborer avec cette société pour développer un détecteur adapté à notre biopuce et aux exigences spatiales (faible encombrement, faible poids et faible consommation). Le prototype de l'instrument que nous souhaitons construire avec l'aide de l'atelier de mécanique et du laboratoire d'électronique du LAB doit tenir compte aussi du boîtier de protection que nous concevrons en fonction des résultats des simulations et des irradiations sur faisceaux de particules. Compte tenu de leur importance sur le plan international, nous allons poursuivre nos études avec le CENBG sur l'effet des radiations sur les

<sup>7</sup>*Geant4* (GEometry ANd Tracking 4) est un logiciel, utilisant des bibliothèques C++, développé par le CERN et dédié à la simulation par Monte-Carlo de l'interaction des radiations avec la matière. Le CENBG collabore activement à l'implémentation du logiciel (voir <http://geant4.web.cern.ch/geant4/>).

<sup>8</sup>Geant4 Radiation Analysis for Space. Logiciel développé pour *Geant4* par l'ESA. Geant4 Collaboration, IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol. 53, No. 1, 270-278. 2006.

<sup>9</sup>Logiciel développé pour *Geant4* à l'université de Bern simulant l'interaction des radiations avec les atmosphères planétaires en prenant en compte la magnétosphère.

ligands et le fonctionnement de la biopuce. Cette partie s'appelle BiOMAS-ARCoR (Biochip for Organic Matter Analysis in Space : Antibodies Resistance to Cosmic Radiations).

# Conclusion

Ma première collaboration avec des chimistes date des travaux sur la synthèse de peptides en conditions prébiotiques avec l'équipe d'Auguste Commeyras à l'IMM de Montpellier (voir partie 1, chapitre 8). Il s'agissait alors pour notre équipe d'apporter notre expertise sur la modélisation des atmosphères planétaires. J'ai poursuivi cette collaboration sur un tout autre sujet : **l'analyse des molécules organiques de la matière extraterrestre**. Il s'agissait plus précisément d'analyser des acides aminés dans une micrométéorite en utilisant des anticorps comme outil de reconnaissance. Malgré la complexité et la nouveauté du sujet, nous avons réussi à produire des **anticorps dirigés contre des acides aminés capables de différencier la forme L de la forme D**. Bien que nous ayons démontré la validité de notre approche sur un échantillon complexe, nous n'avons pas encore fait l'analyse d'un échantillon extraterrestre réel. J'espère que nous arriverons à combler cette lacune prochainement.

Ces travaux m'ont permis de me familiariser avec les principaux concepts de l'analyse chimique de la matière extraterrestre et d'établir des collaborations durables et efficaces avec des chercheurs d'autres domaines scientifiques (essentiellement des chimistes et des biochimistes). C'est au travers des projets DREAM et STONE que j'ai pris toute la mesure de la difficulté de l'approche pluridisciplinaire et aussi de son intérêt. Bien que cette recherche se situe plutôt dans le moyen et le long terme, j'ai voulu poursuivre cette démarche. C'est ainsi qu'avec Odile Vandenabeele-Trambouze (IMM Montpellier) et Marie-Christine Maurel (IJM, Paris) nous nous sommes engagés dans le développement d'un instrument original d'analyse in situ de type biopuce. Il s'agit donc de concevoir un instrument d'analyse, une **biopuce spatialisable**, capable de détecter simultanément une grande variété de molécules organiques présentes en très faibles quantités dans un échantillon potentiellement complexe. Là encore, de nouvelles collaborations ont vu le jour, notamment avec des spécialistes de physique nucléaire (au CENBG), nous entraînant dans une nouvelle thématique, l'étude (par la modélisation et l'expérimentation) de l'interaction du rayonnement cosmique avec la matière et notamment les molécules organiques.

Ces travaux sont pour moi une autre façon d'aborder l'étude de la complexification des molécules organiques dans le Système solaire. Ils viennent en complément de l'étude de la chimie organique dans les atmosphères planétaires. Il s'agit ici de rechercher des résidus de cette chimie atmosphérique ou les traces d'une chimie organique spécifique de la surface des corps du Système solaire. Mon objectif à long terme est de participer à **une mission d'exploration planétaire** (par exemple Titan ou Europe) en développant un instrument d'analyse capable de déceler dans un échantillon de matière extra-terrestre des traces organiques de processus abiotiques, prébiotiques, voire même biotiques.



# Bibliographie

- [1] Aumont, B., Szopa, S., Madronich, S. Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation : Development of an explicit model based on a self generating approach. *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2497–2517. 2005.
- [2] Bak, P. How nature works. The science of self-organized criticality. Springer- 8 Verlag, NY, Inc. 1996.
- [3] Boyet, M., Carlson, R. W.  $^{142}\text{Nd}$  Evidence for Early ( $>4.53$  Ga) Global Differentiation of the Silicate Earth. *Science*, **309**, 576-581. 2005.
- [4] Brillet J., Parisot J.P., Dobrijevic, M., LeFlochmoen E., Toubanc, D. A three dimensional simulation of transmitted light through planetary atmospheres using monte-carlo methods. *Advances in Space Research*, **17**, 223-226. 1996.
- [5] Brinton, K. L. F., Engrand, C., Glavin, D. P., Bada, J. L. and Maurette, M. A search for extraterrestrial amino acid in carbonaceous antarctic micrometeorites. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, **28**, 413-424. 1998.
- [6] Carrasco, N., Hébrard, E., Banaszkiewicz, M., Dobrijevic, M., Pernot, P. Influence of neutral transport on ion chemistry uncertainties in Titan ionosphere. *Icarus*. In press. 2007.
- [7] Carrasco, N., Plessis, S., Pernot, P., Dobrijevic, M. Towards a reduction of the bimolecular reaction model for Titan ionosphere. Submitted to *International Journal of Chemical Kinetics*, 2007.
- [8] Carrasco, N., Dutuit, O., Thissen, R., Banaszkiewicz, M., Pernot, P. Uncertainty analysis of bimolecular reactions in Titan ionosphere chemistry model. *Planet. Space Sci.* 55 (1-2), 141–157. 2007.
- [9] Carrasco, N., Pernot, P., 2007. Modeling of branching ratio uncertainty in chemical networks by dirichlet distributions. *Journal of Physical Chemistry A*. In press.
- [10] Carrasco, N., Dobrijevic, M., Hébrard, E., Pernot, P. Uncertainty analysis in Titan ionospheric simulated ion mass spectra. In preparation.
- [11] Cavalié, T., Billebaud, F., Fouchet, T., Lellouch, E., Encrenaz, T., Brillet, J., Dobrijevic, M. Observations of CO on Saturn and Uranus at millimeter wavelengths : New upper limit determinations. Submitted to *Astron. Astrophys.*. 2007.
- [12] Claeys-Bruno, M., Vandenabeele-Trambouze, O., Sergent, M., Geffard, M., Bodet, D., Dobrijevic, M., Commeyras, A., Phan Tan Luu, R. Methodological approaches for histamine quantification using derivatization by chloroethylnitrosourea and ELISA measurement. Part I : Optimisation of derivated histamine detection with coated-plates using optimal design. *Chemometrics and intelligent Laboratory Systems.*, **80**, 176-185, 2006.
- [13] Claeys-Bruno, M., Vandenabeele-Trambouze, O., Sergent, M., Geffard, M., Bodet, D., Dobrijevic, M., Commeyras, A., Phan Tan Luu, R. Methodological approaches for histamine quantification using derivatization by chloroethylnitrosourea and ELISA measurement. Part II : Optimisation of the derivatization step. *Chemometrics and intelligent Laboratory Systems.*, **80**, 186-197, 2006.

- [14] Coll, P., Coscia, D., Smith, N., Gazeau, M.C., Ramirez, S.I., Cernogora, G., Israël, G. and Raulin, F. Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere : aerosols and gas phase. *Planet. Space. Sci.*, **47**, 1331-1340. 1999.
- [15] Commeyras, A., Taillades, J., Collet, H., Mion, L., Boiteau, L., Trambouze-Vandenabeele, O., Cottet, H., Biron, J.-P., Schué, F., Giani, O., Lagrille, O., Plasson, R., Vayaboury, W., Martin, H., Selsis, F., Dobrijevic, M., Geffard, M., "La terre, Matrice de la vie : émergence avant gardiste des peptides sur les plages de l'Hadéen." in L'environnement de la Terre Primitive, Gargaud, M., Despois, D., Parisot, J.-P. (Editors), Presse Universitaire de Bordeaux, 2001, p. 361-379.
- [16] Commeyras, A., Collet, H., Boiteau, L., Taillades, J., Vandenabeele-Trambouze, O., Cottet, H., Biron, J.P., Plasson, R., Mion, L., Lagrille, O., Martin, H., Selsis, F., Dobrijevic, M. Prebiotic Synthesis of Sequential Peptides on the Hadean Beach by a Molecular Engine Working with Nitrogen Oxides as Energy Sources. *Polym. Int.*, **51**, 661-665. 2002.
- [17] Commeyras, A., Taillades, J., Collet, H., Boiteau, L., Vandenabeele-Trambouze, O., Pascal, R., Rousset, A., Garelle, L., Rossi, J.C., Cottet, H., Biron, J.P., Lagrille, O., Plasson, R., Souaid, E., Selsis, F., Dobrijevic, M. Approche dynamique de la synthèse des peptides et leurs précurseurs sur la Terre primitive. In "Les traces du vivant". p115-162. Ed. M. Gargaud, D. Despois and J.P. Parisot. Presses Universitaires de Bordeaux, Pessac. 2003.
- [18] Commeyras, A., Taillades, J., Collet, H., Boiteau, L., Vandenabeele-Trambouze, O., Pascal, R., Rousset, A., Garrel, L., Rossi, J.C., Biron, J.P., Lagrille, O., Plasson, R., Souaid, E., Danger, G., Selsis, F., Dobrijevic, M., Martin, H. Dynamic Co-evolution of Peptides and Chemical Energetics, a Gateway to the Emergence of Homochirality and Catalytic Activity of Peptides. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, **34**, Issue 1, 35-55, 2004.
- [19] Coustenis, A., Salama, A., Schulz, B., Ott, S., Lellouch, E., Encrenaz, Th., Gautier, D. and Feuchtgruber, H. Titan's atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy. *Icarus*, **161**, 383-403. 2003.
- [20] Crapeau, M., Paillou, P., Dobrijevic, M., Rémy, F. A two-layer model for continental radar altimetry : application to terrestrial and planetary cases. Submitted to *Planetary and Space Science*. 2007.
- [21] Crapeau, M. Modélisation et interprétation des données radar de la mission CASSINI-HUYGENS : étude de la surface et de la subsurface de Titan. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, Floirac. 2007.
- [22] Cravens, T., Robertson, I., Jr, J. W., Kasprzak, W., Keller, C., Ledvina, S., Niemann, H., Luhmann, J., McNutt, R., Ip, W., Haye, V. D. L., Mueller-Wodarg, I., Wahlung, J., Anicich, V., Vuitton, V. The composition of Titan's ionosphere. *Geophysical Research Letters*, **33** (7). 2006.
- [23] Cronin, J. R., Pizzarello, S. and Cruikshank, D. P. Organic matter in carbonaceous chondrites, planetary satellites, asteroids and comets. Meteorites and the early solar system. J. F. Kerridge and M. S. Matthews, Univ. of arizona Press : 819-857. 1988.
- [24] Cronin, J.R. and Pizzarello, S. Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids. *Science*, **275**, 951-955. 1997.
- [25] Danger G. Des N-carboxyanhydrides d'acides [alpha]-aminés aux peptides : nouvelles réactions d'intérêt prébiotique et applications ; préconcentration et contrôle du flux électroosmotique pour l'analyse de peptides en électrophorèse capillaire. Ph.D. thesis, Université Montpellier 2. 2006.
- [26] Deguillaume, L., Beekmann, M. and Menut, L. Bayesian Monte Carlo analysis applied to regional-scale inverse emission modeling for reactive trace gases. *Journal of Geophysical Research*, **112**, doi :10.1029/2006JD0007518, 2007.

- [27] Dobrijevic M., Goutoulli L., Toublanc D., Parisot J.P., Brillet J. Properties and distribution of the aerosols in the atmosphere of Titan. *ESA SP-338*, 329-332. 1992.
- [28] Dobrijevic, M., Parisot, J.P. and Dutour, I. Study of chemical systems using Signal Flow Graph Theory. *Advances and Space Research*, **16**, 105-108. 1995.
- [29] Dobrijevic, M., Parisot, J.P. and Dutour, I. Study of chemical systems using Signal Flow Graph Theory : Application to Neptune. *Planetary and Space Science*, **43**, 15-24. 1995.
- [30] Dobrijevic, M. and Parisot, J.P. Numerical simulation of organic compounds formation in planetary atmospheres : comparison with laboratory experiments. *Advances in Space Research*, **15**, 1-4. 1995.
- [31] Dobrijevic, M. Etude de la physico-chimie de l'atmosphère de Neptune. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, Floirac. 1996.
- [32] Dobrijevic, M. and Parisot, J.P. Effect of chemical kinetics uncertainties on hydrocarbons production in the stratosphere of Neptune. *Planetary and Space Science*, **46**, 491-505. 1998.
- [33] Dobrijevic, M., El Amri, S., Baron, M-H., Derenne, S., Largeau, C., Zaccai, G., Albrecht, P., Leon, S., Maurel, M-C. Preparation for Mars Sample Return : Search for biosignatures and prebiotic chemistry on Mars. First European Workshop on Exo/Astrobiology, ESRIN, Frascati, Italy. 21-23 May 2001. ESA Publication SP-496.
- [34] Dobrijevic, M., Ollivier, J.L., Billebaud, F., Brillet, J., Parisot, J.P. Effect of chemical kinetics uncertainties on photochemical modeling results : application to Saturn's atmosphere. *Astronomy and Astrophysics*, **398**, 335-344, 2003.
- [35] Dobrijevic, M. and Dutour, I. A random graph model for the study of chemical complexity in planetary atmospheres. *Planetary and Space Science*, **54**, p 287-295, 2006.
- [36] Dobrijevic, M., Claeys-Bruno, M., Sergent, M., Phan-Tan-Luu, R. Experimental designs for the determination of key reactions in photochemical models : application to the photochemistry of hydrocarbons in the atmosphere of Titan. Submitted to *Planetary and Space Science*. 2007.
- [37] Dobrijevic, M. and I. Dutour. The distribution of hydrocarbons in Titan's atmosphere : An evolutionary algorithm-based model. *Planetary and Space Science*. In press. 2007.
- [38] Dobrijevic, M., Carrasco, N., Hébrard, E., Pernot, P. Epistemic bimodality and kinetic hypersensitivity in photochemical models of Titan's atmosphere. Submitted to *Planetary and Space Science*.
- [39] Fernández-Calvo, P., Näke, C., Rivas, L.A., García-Villadangos, M., Gómez-Elvira, J., Parro, V. A multi-array competitive immunoassay for the detection of broad-range molecular size organic compounds relevant for astrobiology. *Planetary and Space Science*, **54**, 1612-1621. 2006.
- [40] Glavin, D. P., Matrajt, G. and Bada, J. L. Re-examination of amino acids in Antarctic micrometeorites. *Advances in Space Research.*, **33**, 106-113. 2004.
- [41] Gurtner, M., Desorgher, L., Flückiger, E.O., Moser, M.R. Simulation of the interaction of space radiation with the Martian atmosphere and surface. *Advances in Space Research*, **36**, 2176-2181. 2005.
- [42] Hébrard, E., Bénilan, Y., Raulin, F. Sensitivity effects of photochemical parameters uncertainties on hydrocarbon production in the atmosphere of Titan. *Adv. Space Res.*, **36**, 268-273. 2005.
- [43] Hébrard, E. Incertitudes photochimiques dans les modèles de l'atmosphère de Titan : Revue et conséquences. Ph.D. thesis, Université Paris 7 - Denis Diderot, Paris. 2006.

- [44] Hébrard, E., Dobrijevic, M., Bénilan, Y., Raulin, F. Photochemical kinetics uncertainties in modeling Titan's atmosphere : a review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, **7** (4), 211-230. 2006.
- [45] Hébrard, E., Dobrijevic, M., Bénilan, Y., Raulin, F. Photochemical kinetics uncertainties in modeling Titan's atmosphere : first consequences. *Planetary and Space Science*, **55**, 1470-1489. 2007.
- [46] Henley, E.J. and Williams R.A., Graph theory in modern engineering. *Math. in Sci. and Eng.*, **98**, Academic, New-York, 1973.
- [47] Kauffman, S. At home in the universe. The search for the laws of self organization and complexity. Oxford university press. 1995.
- [48] Kuhn, M., Builtjes, P.J.H., Poppe, D., Simpson, D., Stockwell, W.R., Andersson-Skold, Y., Baart, A., Das, M., Fiedler, F., Hov, O., Kirchner, F., Makar, P.A., Milford, J.B., Roemer, M.G.M., Ruhnke, R., Strand, A., Vogel, B., Vogel, H. Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models. *Atmospheric environment*, **32**, (4), 693-709. 1998.
- [49] Lebonnois, S., Toubanc, D., Hourdin, F., Rannou, P., Seasonal variations of Titan's atmospheric composition. *Icarus*, **152**, (2), 384-406. 2001.
- [50] Lipschutz, M. E., Wolf, S. F., Hanchar, J. M. and Culp, B. Geochemical and cosmochemical materials. *Analytical Chemistry*, **73**, 2687-2700. 2001.
- [51] Mallet, V. and Sportisse, B. Uncertainty in a chemistry-transport model due to physical parameterizations and numerical approximations : an ensemble approach applied to ozone modeling. *J. Geophys. Res.*, **111**, D01302, doi :10.1029/2005JD006149. 2006.
- [52] Mason, S.J. Feedback theory. Further properties of signal flow graphs. *Proc. IRE*, **44**, 920-926, 1956.
- [53] Maule, J.G. and Steele, A. A prototype life detection chip. Lunar and Planetary Science XXXV. 2004.
- [54] Maurette, M. Carbonaceous Micrometeorites and the Origin of Life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, **28**, Issue 4/6, 385-412. 1998.
- [55] McGrath, M. A., R. Courtin, T. E. Smith, P. D. Feldman, and D. F. Strobel. The ultraviolet albedo of Titan. *Icarus*, **131**, 382-392. 1998.
- [56] McKay, C.P., Coustenis, A., Samuelson, R.E., Lemmon, M.T., Lorenz, R.D., Cabane, M., Rannou, P., Drossart, P. Physical properties of the organic aerosols and clouds on Titan. *Planetary and Space Science*, **49**, 79-99. 2001.
- [57] Moses, J. I., T. Fouchet, B. Be'zard, G. R. Gladstone, E. Lellouch, and H. Feuchtgruber. Photochemistry and diffusion in Jupiter's stratosphere : Constraints from ISO observations and comparisons with other giant planets, *J. Geophys. Res.*, **110**, E08001. 2005.
- [58] Plackett, R.L. and Burman, J.P. Design of optimum multifactorial experiments. *Biometrika*, **33**, 305-325. 1946.
- [59] Ollivier, J.L., Dobrijevic, M. and Parisot, J.P. Photochemistry of hydrocarbons in the atmosphere of Saturn. *Planetary and Space Science*, **48**, (7-8), p. 699-716. 2000.
- [60] Ollivier, J.L., Billebaud, F., Drossart, P., Dobrijevic, M., Roos-Serote, M., August-Bernex, T., Vauglin, I. Seasonal effects in the thermal structure of Saturn's stratosphere from infrared imaging at 10 microns. *Astron. Astrophys.*, **356**, 347-356. 2000.
- [61] Parro, V., Rodríguez-Manfredi, J.A., Briones, C., Compostizo, C., Herrero, P.L., Vez, E., Sebastián, E., Moreno-Paz, M., García-Villadangos, M., Fernández-Calvo, P., González-Toril, E., Pérez-Mercader, J., Fernández-Remolar, D., Gómez-Elvir, J. Instrument development to



- search for biomarkers on mars : Terrestrial acidophile, iron-powered chemolithoautotrophic communities as model systems. *Planetary and Space Science*, **53**, 729-737. 2005.
- [62] Pernot, Pascal. Habilitation à Diriger des Recherches. Université Paris-Sud 11, centre d'Orsay. 2007.
- [63] Pizzarello, S. and Cronin, J.R. Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 329-338. 2000.
- [64] Rannou, P., M. Cabane, E. Chassefière, R. Botet, C. P. McKay, and R. Courtin. Titan's geometric albedo : Role of the fractal structure of the aerosols. *Icarus*, **118**, 355-372. 1995.
- [65] Rodier, C., Vandenabeele-Trambouze, O., Stenberg, R., Coscia, D., Coll, P., Szopa, C., Raulin, F., Vidal-Madjar, C., Cabane, M., Israel, G., Grenier-Loustalot, M.F., Dobrijevic, M., Despois, D. Detection of martian amino acids by chemical derivatization coupled to gas chromatography : in situ and laboratory analysis. *Advances in Space Research*, **27**, Issue 2, 195-199. 2001.
- [66] Rodriguez, S., Paillou, P., Dobrijevic, M., Ruffié, G., Coll, P., Bernard, J.M., Encrenaz, P. Impact of tholins present in Titan's atmosphere on the Cassini radar experiment. *Icarus*, **164**, Issue 1, 213-227, 2003.
- [67] Rodriguez, S. Etude préparatoire à l'interprétation des données micro-ondes de l'instrument radar de la sonde Cassini-Huygens : impact de l'atmosphère de Titan. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, Floirac. 2003.
- [68] Saltelli, A., Ratto, M., Tarantola, S. and Campolongo, F. Sensitivity Analysis for Chemical Models. *Chem. Rev.*, **105**, 2811-2827. 2005.
- [69] Santin G, Ivanchenko V, Evans H, Nieminen P, Daly E. GRAS : A general-purpose 3-D modular simulation tool for space environment effects analysis. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **52**, No., 2294-2299. 2005.
- [70] Selsis, F. Modèle d'évolution physico-chimique des atmosphères de planètes telluriques. Application à l'atmosphère primitive terrestre et aux planètes extrasolaires. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1, Floirac. 2000.
- [71] Selsis, F., Parisot, J.P., Dobrijevic, M. Simulation de la photochimie d'atmosphères de planètes telluriques ; détection de la vie sur les planètes extrasolaires. Atelier interaction Rayonnement-Matière dans les atmosphères planétaires et les comètes. Besançon. 1996.
- [72] Sims, M.R., Cullen, D.C., Bannister, N.P., Grant, W.D., Henry, O., Jones, R., McKnight, D., Thompson, D.P., Wilson, P.K. The specific molecular identification of life experiment (SMILE). *Planetary and Space Science*, **53**, 781-791. 2005.
- [73] Skelley, A. M., Grunthaner, F. J., Bada, J. L., Mathies, R. A. Mars Organic Detector III : a versatile instrument for detection of bio-organic signatures on Mars. Proceedings of SPIE - Volume 4878. First Jet Propulsion Laboratory In Situ Instruments Workshop, Gregory H. Bearman, Patricia M. Beauchamp, Editors. 59-67. 2003.
- [74] Smith, G.P. and Nash, D. Local sensitivity analysis for observed hydrocarbons in a Jupiter photochemistry model. *Icarus*, **182**, 181-201. 2006.
- [75] Steele, A., McKay, D., Allen, C., Thomas-Keprta, K., Warmflash, D., Pincus, S., Schweitzer, M., Priscu, J., Sears, J., Hedgecock, J., Avcı, R., Fogel, M. Mars Immunoassay Life Detection Instrument for Astrobiology (MILDI). Lunar and Planetary Science XXXII. 2001.
- [76] Strobel, D., Summers, M., Zhu, X. Titan's upper atmosphere : Structure and ultraviolet emissions. *Icarus*, **100** (2), 512-526. 1992.
- [77] Toubanc, D., Parisot, J., Brillet, J., Gautier, D., Raulin, F., McKay, C. Photochemical modeling of Titan's atmosphere. *Icarus*, **113** (1), 2-26. 1995.

- [78] Vandenabeele, O., Garrelly, L., Ghelfenstein, M., Commeyras, A., Mion, L. Use of 2-chloroethylnitrosourea, a new type of pre-column derivatizing agent for the measurement of biogenic amines, by high-performance liquid chromatography with ultra-violet detection. *J. Chromatogr. A.*, **795**, 239-250. 1998.
- [79] Vandenabeele-Trambouze, O., Grenier-Loustalot, M-F., Albert, M., Despois, D., Dobrijevic, M., Commeyras, A., Geffard, G., Couderc, F., Bayle, C. Development of sensitive analytical methods for the determination of aminoacids and their enantiomeric ratio in micrometeorites. Chloroethylnitrosourea potentialities as new derivatizing reagent for EC-LIF and ELISA. *The Journal of Biological and Chemical Luminescence.*, **15** (2), 91-92. 2000.
- [80] Vandenabeele-Trambouze, O., Albert, M., Couderc, C., Bayle, C., Commeyras, A., Despois, D., Dobrijevic, M., Grenier-Loustalot, M.F. Chiral determination of amino acids by capillary electrophoresis and laser-induced fluorescence at picomolar concentrations. *J. of Chromatography. A.*, **894**, 259-266. 2000.
- [81] Vandenabeele-Trambouze, O., Rodier, C., Dobrijevic, M., Despois, D., Stenberg, R., Vidal-Madjar, C., Grenier-Loustalot, M.F., Raulin, F. Amino acids identification by capillary gas chromatography : application to martian samples. *Chromatographia*, **53**, 332-339. 2001.
- [82] Vandenabeele-Trambouze, O., Geffard, M., Bodet, D., Despois, D., Dobrijevic, M., Grenier Loustalot, M-F., Commeyras, A. Antibodies against L and D isovaline using derivatizing reagent for the measurement of their enantiomeric ratio in extraterrestrial samples. First step : production and characterization of antibodies. *Chirality*, **14**, 519-526. 2002.
- [83] Vandenabeele-Trambouze, O., Garrelly, L.; M. Dobrijevic; « L'analyse au laboratoire de la matière organique extraterrestre : la problématique et les développements récents pour l'analyse des petites molécules à l'état de trace en milieu complexe » dans « des Atomes aux planètes ; sur les chemins de la vie » Gargaud, M., Despois, D., Parisot, J.-P., Reisse J. (Editors), Presse Universitaire de Bordeaux, 2005.
- [84] Vandenabeele-Trambouze, O., Dobrijevic, M., Claeys-Bruno, M., Rodier, C., Borruat, G., Commeyras, A., Garrelly, L. Comparison of methods for measurement of organic compounds at ultra-trace level : analytical criteria and application to analysis of amino acids in extra-terrestrial samples. *Astrobiology*, **5**, Issue 1, 48-65, 2005.
- [85] Waite, J. H., Young, D. T., Cravens, T. E., Coates, A. J., Crary, F. J., Magee, B., Westlake, J. The Process of Tholin Formation in Titan's Upper Atmosphere. *Science*, **316**, Issue 5826, pp. 870. 2007.
- [86] Wilde, S. A., Valley, J. W., Peck, W. H., Graham, C. M. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4Gyr ago. *Nature*, **409**, 175-178. 2001.
- [87] Wilson, E.H. and Atreya, S.K. Current state of modeling the photochemistry 11 of Titan's mutually dependent atmosphere and ionosphere. *J. Geophys. Res.*, **12**, 109. 2004.

# Annexes



# Annexe A

## Publications

### A.1 Publications à comité de lecture

Les publications ci-dessous concernent les articles et actes de colloques (internationaux et nationaux) qui ont fait l'objet d'un comité de lecture (arbitrés et acceptés par des pairs). Les résumés de la plupart de ces publications sont donnés dans le mémoire de l'habilitation aux pages indiquées.

1. Cavalié, T., Billebaud, F., Dobrijevic, M., Lellouch, E., Biver, N., Brillet, J., Lecacheux, A., Hjalmarson, A., Sandqvist, A., Frisk, U., Olberg, M., The Odin Team, Bergin, E.A. Observation of water vapor in the stratosphere of Jupiter with the Odin Space Telescope. Submitted to *Planetary and Space Science*.
2. Carrasco, N., Dobrijevic, M., Hébrard, E., Pernot, P. Uncertainty analysis in Titan ionospheric simulated ion mass spectra. Submitted to *Planetary and Space Science*.  
Voir encadré 12, page 63.
3. Dobrijevic, M., Carrasco, N., Hébrard, E., Pernot, P. Epistemic bimodality and kinetic hypersensitivity in photochemical models of Titan's atmosphere. Submitted to *Planetary and Space Science*.  
Voir encadré 13, page 65.
4. Cavalié, T., Billebaud, F., Fouchet, T., Lellouch, E., Encrenaz, T., Brillet, J., Dobrijevic, M. Observations of CO on Saturn and Uranus at millimeter wavelengths : New upper limit determinations. Submitted to *Astron. Astrophys.*.  
Voir encadré 15, page 80.
5. Carrasco, N., Plessis, S., Pernot, P., Dobrijevic, M. Towards a reduction of the bimolecular reaction model for Titan ionosphere. Submitted to *International Journal of Chemical Kinetics*.  
Voir encadré 11, page 61.
6. Crapeau, M., Paillou, P., Dobrijevic, M., Rémy, F. A two-layer model for continental radar altimetry : application to terrestrial and planetary cases. Submitted to *Planetary and Space Science*.  
Voir encadré 18, page 92.
7. Dobrijevic, M., Claeys-Bruno, M., Sergent, M., Phan-Tan-Luu, R. Experimental designs for the determination of key reactions in photochemical models : application to the photochemistry of hydrocarbons in the atmosphere of Titan. *Planetary and Space Science*. **56**, 519-529. 2008.  
Voir encadré 9, page 53.

8. Dobrijevic, M. and I. Dutour. The distribution of hydrocarbons in Titan's atmosphere : An evolutionary algorithm-based model. *Planetary and Space Science*, **55**, 2128-2136. 2007.  
Voir encadré 20, page 101.
9. Carrasco, N., Hébrard, E., Banaszkiewicz, M., Dobrijevic, M., Pernot, P. Influence of neutral transport on ion chemistry uncertainties in Titan ionosphere. *Icarus*, **192**, Issue 2, 519-526. 2007.  
Voir encadré 10, page 58.
10. Hébrard, E., Dobrijevic, M., Bénilan, Y., Raulin, F. Photochemical kinetics uncertainties in modeling Titan's atmosphere : first consequences. *Planetary and Space Science*, **55**, 1470-1489. 2007.  
Voir encadré 7, page 33.
11. Dobrijevic, M. and Dutour, I. A random graph model for the study of chemical complexity in planetary atmospheres. *Planetary and Space Science*, **54**, p 287-295, 2006.  
Voir encadré 19, page 96.
12. Claeys-Bruno, M., Vandenabeele-Trambouze, O., Sergent, M., Geffard, M., Bodet, D., Dobrijevic, M., Commeyras, A., Phan Tan Luu, R. Methodological approaches for histamine quantification using derivatization by chloroethylnitrosourea and ELISA measurement. Part I : Optimisation of derivated histamine detection with coated-plates using optimal design. *Chemometrics and intelligent Laboratory Systems.*, **80**, 176-185, 2006.  
Voir encadré 27, page 135.
13. Claeys-Bruno, M., Vandenabeele-Trambouze, O., Sergent, M., Geffard, M., Bodet, D., Dobrijevic, M., Commeyras, A., Phan Tan Luu, R. Methodological approaches for histamine quantification using derivatization by chloroethylnitrosourea and ELISA measurement. Part II : Optimisation of the derivatization step. *Chemometrics and intelligent Laboratory Systems.*, **80**, 186-197, 2006.  
Voir encadré 28, page 136.
14. Hébrard, E., Dobrijevic, M., Bénilan, Y., Raulin, F. Photochemical kinetics uncertainties in modeling Titan's atmosphere : a review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*. **7** (4), 211-230. 2006.  
Voir encadré 3, page 26.
15. Vandenabeele-Trambouze, O., Garrelly, L. ; M. Dobrijevic ; « L'analyse au laboratoire de la matière organique extraterrestre : la problématique et les développements récents pour l'analyse des petites molécules à l'état de trace en milieu complexe » dans « des Atomes aux planètes ; sur les chemins de la vie » Gargaud, M., Despois, D., Parisot, J.-P., Reisse J. (Editors), Presse Universitaire de Bordeaux, 2005.  
Voir encadré 23, page 128.
16. Vandenabeele-Trambouze, O., Dobrijevic, M., Claeys-Bruno, M., Rodier, C., Borruat, G., Commeyras, A., Garrelly, L. Comparison of methods for measurement of organic compounds at ultra-trace level : analytical criteria and application to analysis of amino acids in extraterrestrial samples. *Astrobiology*, **5**, Issue 1, 48-65, 2005.  
Voir encadré 24, page 129.
17. Commeyras, A., Taillades, J., Collet, H., Boiteau, L., Vandenabeele-Trambouze, O., Pascal, R., Rousset, A., Garrel, L., Rossi, J.C., Biron, J.P., Lagrille, O., Plasson, R., Souaid, E., Danger, G., Selsis, F., Dobrijevic, M., Martin, H. Dynamic Co-evolution of Peptides and Chemical Energetics, a Gateway to the Emergence of Homochirality and Catalytic Activity of Peptides. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, **34**, Issue 1, 35-55, 2004.  
Voir encadré 22, page 107.

18. Commeyras, A., Taillades, J., Collet, H., Boiteau, L., Vandenabeele-Trambouze, O., Pascal, R., Cottet, H., Plasson, R., Biron, J.P., Souaid, E., Garrel, L., Lagrille, O., Danger, G., Rossi, J.C., Selsis, F., Dobrijevic, M., Martin, H. In : Progress in Biological Chirality (proceedings of the 3rd Interdisciplinary Symposium on Biological Chirality, Modène, Italie, 30 Avril – 4 Mai 2003 ; eds G. Palyi et al.), Elsevier (2004), pp 49-64.
19. Dobrijevic, M., Ollivier, J.L., Billebaud, F., Brillet, J., Parisot, J.P. Effect of chemical kinetics uncertainties on photochemical modeling results : application to Saturn's atmosphere. *Astronomy and Astrophysics*, **398**, 335-344, 2003.  
Voir encadré 6, page 31.
20. Commeyras, A., Taillades, J., Collet, H., Boiteau, L., Vandenabeele-Trambouze, O., Pascal, R., Rousset, A., Garelle, L., Rossi, C., Cottet, H., Biron, J.P., Lagrille, O., Plasson, R., Souaid, E., Selsis, F., Dobrijevic, M. Approche dynamique de la synthèse des peptides et leurs précurseurs sur la Terre primitive. In "Les traces du vivant". p115-162. Ed. M. Gargaud, D. Despois and J.P. Parisot. Presses Universitaires de Bordeaux, Pessac. 2003.
21. Rodriguez, S., Paillou, P., Dobrijevic, M., Ruffié, G., Coll, P., Bernard, J.M., Encrenaz, P. Impact of tholins present in Titan's atmosphere on the Cassini radar experiment. *Icarus*, **164**, Issue 1, 213-227, 2003.  
Voir encadré 17, page 91.
22. Vandenabeele-Trambouze, O., Geffard, M., Bodet, D., Despois, D., Dobrijevic, M., Grenier Loustalot, M-F., Commeyras, A. Antibodies against L and D isovaline using derivatizing reagent for the measurement of their enantiomeric ratio in extraterrestrial samples. First step : production and characterization of antibodies. *Chirality*, **14**, 519-526. 2002.  
Voir encadré 26, page 133.
23. Commeyras, A., Collet, H., Boiteau, L., Taillades, J., Vandenabeele-Trambouze, O., Cottet, H., Biron, J.P., Plasson, R., Mion, L., Lagrille, O., Martin, H., Selsis, F., Dobrijevic, M. Prebiotic Synthesis of Sequential Peptides on the Hadean Beach by a Molecular Engine Working with Nitrogen Oxides as Energy Sources. *Polym. Int.*, **51**, 661-665. 2002.  
Voir encadré 21, page 106.
24. Commeyras, A., Taillades, J., Collet, H., Mion, L., Boiteau, L., Trambouze-Vandenabeele, O., Cottet, H., Biron, J.-P., Schué, F., Giani, O., Lagrille, O., Plasson, R., Vayaboury, W., Martin, H., Selsis, F., Dobrijevic, M., Geffard, M., "La terre, Matrice de la vie : émergence avant gardiste des peptides sur les plages de l'Hadéen." in L'environnement de la Terre Primitive, Gargaud, M., Despois, D., Parisot, J.-P. (Editors), Presse Universitaire de Bordeaux, 2001, p. 361-379.
25. Dobrijevic, M. L'étude comparative des atmosphères planétaires. In "L'environnement de la Terre primitive". p179-196. Ed. M. Gargaud, D. Despois and J.P. Parisot. Presses Universitaires de Bordeaux, Pessac. 2001.
26. Rodier, C., Vandenabeele-Trambouze, O., Stenberg, R., Coscia, D., Coll, P., Szopa, C., Raulin, F., Vidal-Madjar, C., Cabane, M., Israel, G., Grenier-Loustalot, M.F., Dobrijevic, M., Despois, D. Detection of martian amino acids by chemical derivatization coupled to gas chromatography : in situ and laboratory analysis. *Advances in Space Research*, **27**, Issue 2, 195-199. 2001.  
Voir encadré 29, page 137.
27. Vandenabeele-Trambouze, O., Rodier, C., Dobrijevic, M., Despois, D., Stenberg, R., Vidal-Madjar, C., Grenier-Loustalot, M.F., Raulin, F. Amino acids identification by capillary gas chromatography : application to martian samples. *Chromatographia*, **53**, 332-339. 2001.  
Voir encadré 30, page 138.

28. Ollivier, J.L., Dobrijevic, M. and Parisot, J.P. New photochemical model of Saturn's atmosphere *Planetary and Space Science*, **48**, (7-8), p. 699-716. 2000.  
Voir encadré 2, page 15.
29. Ollivier, J.L., Billebaud, F., Drossart, P., Dobrijevic, M., Roos-Serote, M., August-Bernex, T., Vauglin, I. Seasonal effects in the thermal structure of Saturn's stratosphere from infrared imaging at 10 microns. *Astron. Astrophys.*, **356**, 347-356. 2000.  
Voir encadré 14, page 79.
30. Vandenabeele-Trambouze, O., Grenier-Loustalot, M-F., Albert, M., Despois, D., Dobrijevic, M., Commeyras, A., Geffard, G., Couderc, F., Bayle, C. Development of sensitive analytical methods for the determination of aminoacids and their enantiomeric ratio in micrometeorites. Chloroethylnitrosourea potentialities as new derivatizing reagent for EC-LIF and ELISA. *The Journal of Biological and Chemical Luminescence.*, **15** (2), 91-92. 2000.
31. Vandenabeele-Trambouze, O., Albert, M., Couderc, C., Bayle, C., Commeyras, A., Despois, D., Dobrijevic, M., Grenier-Loustalot, M.F. Chiral determination of amino acids by capillary electrophoresis and laser-induced fluorescence at picomolar concentrations. *J. of Chromatography. A.*, **894**, 259-266. 2000.  
Voir encadré 25, page 132.
32. Dobrijevic, M. and Parisot, J.P. Effect of chemical kinetics uncertainties on hydrocarbons production in the stratosphere of Neptune. *Planetary and Space Science*, **46**, 491-505. 1998.  
Voir encadré 5, page 30.
33. Brillet J., Parisot J.P., Dobrijevic, M., LeFlochmoen E., Toubanc, D. A three dimensional simulation of transmitted light through planetary atmospheres using monte-carlo methods. *Advances in Space Research*, **17**, 223-226. 1996.  
Voir encadré 1, page 10.
34. Dobrijevic, M., Parisot, J.P. and Dutour, I. Study of chemical systems using Signal Flow Graph Theory : Application to Neptune. *Planetary and Space Science*, **43**, 15-24. 1995.  
Voir encadré 8, page 44.
35. Dobrijevic, M., Parisot, J.P. and Dutour, I. Study of chemical systems using Signal Flow Graph Theory. *Advances and Space Research*, **16**, 105-108. 1995.
36. Dobrijevic, M. and Parisot, J.P. Numerical simulation of organic compounds formation in planetary atmospheres : comparison with laboratory experiments. *Advances in Space Research*, **15**, 1-4. 1995.  
Voir encadré 4, page 28.

## A.2 Publications sans comité de lecture

Les publications ci-dessous concernent les articles dans des ouvrages et des actes de colloques (internationaux et nationaux) qui n'ont pas fait l'objet d'un comité de lecture. Certains résumés sont donnés dans le mémoire de l'habilitation aux pages indiquées.

1. Le Postollec, A., Dobrijevic, M., Incerti, S., Moretto, Ph., Sez nec, H., Desorgher, L., Santin, G., Nieminen, P., Dartnell, L., Vandenabeele-Trambouze, O., Coussot, G. Development of a biochip dedicated to planetary exploration. First step : resistance studies to space conditions. SF2A. Grenoble, 02-06 Septembre 2007.
2. Cavalié, T., Billebaud, F., Lellouch, E., Biver, N., Dobrijevic, M., Brillet, J., Lecacheux, A., Hjalmarson, A., Sandqvist, A., Frisk, U., Olberg, M. and The Odin Team. Contribution



- of the Odin space telescope to the understanding of the origin of water vapour in the atmosphere of Jupiter. SF2A. Grenoble, 02-06 Septembre 2007.
3. Commeyras, A. ; Taillades, J. ; Collet, H. ; Boiteau, L. ; Trambouze-Vandenabeele, O. ; Pascal, R. ; Cottet, H. ; Rousset, A. ; Garrel, L. ; Rossi, J-C. ; Biron, J.-P. ; Lagrille, O. ; Plasson, R. ; Souaid, E. ; Selsis, F. ; Dobrijevic ; Martin, H. Dynamic co-evolution of peptides and chemical energetics : a gateway to the emergence of homochirality and the catalytic activity of peptides. Special issue : proceedings of the COST D27 Workshop Prebiotic chemistry and Early Evolution ; Ravello, Italie, 17-19 Octobre 2002.
  4. Dobrijevic, M., El Amri, S., Baron, M-H., Derenne, S., Largeau, C., Zaccari, G., Albrecht, P., Leon, S., Maurel, M-C. Preparation for Mars Sample Return : Search for biosignatures and prebiotic chemistry on Mars. First European Workshop on Exo/Astrobiology, ESRIN, Frascati, Italy. 21-23 May 2001. ESA Publication SP-496.  
Voir encadré 31, page 140.
  5. Vandenabeele-Trambouze, O., Dobrijevic, M., Despois, D. Commeyras, A. Geffard, M., C., Albert, M. Grenier-Loustalot, M.F. Search for enantiomeric excess in extraterrestrial samples. Interest for Mars sample return. Sixth Trieste conference on chemical evolution. in Chela-Flores, J., Owen, T., Raulin, F. (Editors), "First steps in the origin of life in the universe", Kluwer Academic Publishers. p. 283-287. 2001.
  6. Despois, D., Dobrijevic, M., Vandenabeele-Trambouze, O., Commeyras, A., Geffard, M. Search for enantiomeric excess in extraterrestrial samples. Interest for the origin of homochirality on the primitive Earth and for the search for extant or extinct life on Mars. J. Astrobiology, vol 1 (2), 234-235. 2001.
  7. Boiteau, L., Collet, H., Collet, H., Lagrille, O., Plasson, R., Biron, J.P., Vandenabeele-Trambouze, O., Taillades, J., Commeyras, A., Selsis, F., Dobrijevic, M., Martin, H. Molecular origins of life : peptide prebiotic emergence and evolution through a permanent, cyclic molecular engine (the primary pump). Influence on the emergence of homochirality. ESA Publication SP-496, 305-308, 2001.
  8. Vandenabeele-Trambouze, O., Dobrijevic, M., Despois, D. Commeyras, A. Geffard, M., Bayle, C., Albert, M. Grenier-Loustalot, M.F. Amino-acids enantiomeric ratio determination in micrometeorites : analytical development and interest for Mars samples. Acte des XIIe rencontres de Blois. 2000.
  9. Dobrijevic, M. and Parisot, J.P. Etude de l'incertitude des vitesses de réaction sur les résultats des modèles photochimiques. PNP - Grenoble, 1998.
  10. Ollivier, J.L., Dobrijevic, M. and Parisot, J.P. Modélisation photochimique de l'atmosphère de Saturne. PNP - Grenoble, 1998.
  11. Dobrijevic, M. and Parisot, J.P. Modélisation photochimique de l'atmosphère de Neptune. PNP - Grenoble, 1998.
  12. Selsis, F., Parisot, J.P., Dobrijevic, M. and P. Baron. Application d'un modèle photochimique à l'atmosphère primitive de la Terre et à la détection de la vie sur les planètes extrasolaires. PNP - Grenoble, 1998.
  13. Selsis, F., Parisot, J.P., and Dobrijevic, M. Modeling of an abiotic atmosphere of a telluric planet : Application to extra-solar planets. Brown Dwarfs and Extrasolar planets Workshop. ASP conference series, vol. 134. p459-462. R. Rebolo, E.L. Martin and M.R. Zapaterio Osario (Eds). 1998.
  14. Dobrijevic, M. Modélisation photochimique des atmosphères planétaires : application à l'atmosphère de Neptune. Atelier interaction Rayonnement-Matière dans les atmosphères planétaires et les comètes. 25 pages. Besançon. 1996.

15. Selsis, F., Parisot, J.P., Dobrijevic, M. Simulation de la photochimie d'atmosphères de planètes telluriques ; détection de la vie sur les planètes extrasolaires. Atelier interaction Rayonnement-Matière dans les atmosphères planétaires et les comètes. Besançon. 1996.
16. Dobrijevic M., Toubanc D., Brillet J., Parisot J.P. Production d'aérosols dans l'atmosphère de Titan. Colloque National de Planétologie. Toulouse, 13-16 juin 1994.
17. Parisot, J.P., Toubanc, D., Dobrijevic, M., Brillet, J., Le Flochmoen, E. Diffusion de la lumière et méthodes de Monte-Carlo. Colloque National de Planétologie. Toulouse, 13-16 juin 1994.
18. Dobrijevic, M. et Parisot, J.P. Simulation de photochimie planétaire : comparaison avec les expériences de laboratoire. Colloque National de Planétologie. Toulouse, 13-16 juin 1994.
19. Dobrijevic, M., Parisot, J.P., Dutour, I. Application de la théorie des graphes à la photochimie planétaire : application à Neptune. Colloque National de Planétologie. Toulouse, 13-16 juin 1994.
20. Dobrijevic M., Goutoulli L., Toubanc D., Parisot J.P., Brillet J. Properties and distribution of the aerosols in the atmosphere of Titan. ESA SP-338, 329-332. 1992.  
Voir encadré 16, page 89.

### A.3 Brevets

Deux brevets sont en cours de rédaction concernant le projet "biopuce spatial" (voir partie 2, chapitre 2).

### A.4 Conférences invitées

1. La modélisation des processus physico-chimiques dans les atmosphères planétaires : application à l'atmosphère de Titan. Séminaire invité. LPC, Orsay. 27 mai 2005.
2. Propagation of uncertainties in atmospheric models. Solicited. Titan Workshop. Orsay. Oct. 3rd 2005.
3. Photochimie de l'atmosphère de Neptune. Séminaire invité. LISA, Créteil, 19 juin 1995.

Mes travaux ont été présentés dans plus de **90 conférences orales ou posters** dans des colloques internationaux ou nationaux (dont 20 en premier auteur). La liste complète de ces interventions peut être consultée à l'adresse suivante :

<http://www.obs.u-bordeaux1.fr/planetologie/dobrijevic/>